

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O estado-da-arte e as tendências atuais no desenvolvimento de análises de "aroma" com narizes eletrônicos

2.1.1 Vantagens do nariz eletrônico

Os narizes eletrônicos oferecem vantagens significativas na análise de compostos voláteis, por exemplo, na classificação instrumental com base em análises sensoriais hedônicas, ou potencialmente automatizadas e no monitoramento on-line de materiais voláteis, sem serem limitados por fatores humanos, tais como a fadiga. Também podem atuar em áreas de risco para a saúde associados à toxicidade de certas substâncias químicas que podem ser prejudiciais para alguém que esteja tentando determinar um odor com seu próprio nariz (GARDNER; BARTLETT, 1994). Amostras de grãos liberaram esporos que podem causar reações alérgicas ou também desencadear outras doenças. Além disso, podem ser colocados onde o nariz humano não pode estar, por exemplo, em áreas de temperaturas extremas, no interior do corpo, dentro de plataformas de petróleo ou tanques de gasolina, sistemas de esgotos, pocilgas, ou mesmo em outro planeta.

2.1.2 Aplicações do nariz eletrônico

Tradicionalmente, nas indústrias de transformação, a análise dos produtos em termos da qualidade e controle de processos de produção é realizada por meio de medições físico-químicas, ou seja, valor de pH, concentração de cor, de análise molecular e dados geralmente determinados por espectroscopias FTIR, NIR, UV-Vis, etc.(BARNETT, 1999).

São gastos milhares de reais em equipamentos e reagentes, apesar da importância extrema do aroma como um indicador de qualidade e conformidade do

produto. Isto é devido principalmente a falta de conhecimento das potencialidades do nariz eletrônico como ferramenta de análise.

As áreas de aplicação do nariz eletrônico são: monitoramento de ar e água, diagnósticos médicos e vigilância da saúde, acompanhamento de infecções do olho, úlceras nas pernas, bactérias cultivadas, qualidade e monitoramento do processo de produção e comercialização de frutas, legumes, carne, peixe, cerveja, chá, café e assim por diante, detecção de gases perigosos dentro de automóveis e naves espaciais, detecção de entorpecentes, aplicação na indústria de cosméticos e perfumes, detecção de explosivos, etc.

Á área de transformação de plásticos ainda não explora o potencial do nariz eletrônico como ferramenta para caracterização de polímeros. Este desenvolvimento marca o início de um longo trabalho que poderá resultar em um equipamento para caracterização de polímeros, simples, barato e de grande valia para indústrias de transformação, universidades e empresas de reciclagem de plásticos. Uma das metas imediatas de aplicação do nariz eletrônico é o setor de transformação de plásticos, principalmente recicladoras. A caracterização de diversos polímeros constantes em resíduos industriais ou pós-consumo é convencionalmente estimada por um painel sensorial, portanto dependente da subjetividade humana sendo que os narizes eletrônicos têm o potencial para desempenhar esta tarefa.

Comparado com os principais ensaios convencionais para caracterização de polímeros a vantagem de narizes eletrônicos é que eles podem, uma vez calibrados avaliar pelo odor em uma base contínua, com um custo mínimo, os aromas que podem fornecer dados indicativos da natureza química dos principais polímeros. Além disso, uma vez estabelecida esta técnica não requer pessoal treinado como no caso de um painel sensorial, não está sujeita à degradação individual ou alteração de sensibilidade, não é sobrecarregada em operação normal e a análise leva relativamente pouco tempo para ser executada (SARIG, 2000).

Antes do advento dos narizes eletrônicos, a única análise possível instrumental de "aromas" (misturas de compostos voláteis presentes no "headspace" dos produtos) era à identificação / quantificação de compostos químicos individuais, após uma etapa de separação (por exemplo, GC-MS, GC- FID, etc.). No entanto, a relação entre essa análise sequencial e a percepção do aroma global de um produto não é facilmente estabelecida, uma vez que, as regras que

regem a combinação de compostos químicos individuais na geração de odores ainda não são totalmente compreendidos (GIESE, 2000; GOSTELOW; et al., 2001).

Deve-se ter em mente que a análise instrumental, seja ela clássica, tais como GC-MS, etc, ou pelo nariz eletrônico é realizada não apenas sobre os voláteis odoríferos, mas também em compostos não-perfumados que ocorrem no "headspace". Isso pode ser interessante quando são analisados compostos não-aromatizados (por exemplo, cancerígenos, toxinas, solventes), mas também implica que as classificações realizadas instrumentalmente podem não ser baseadas necessariamente em moléculas que possuem aroma (GIESE, 2000; GOSTELOW; et al., 2001).

Desde as primeiras aplicações de sensores de estado sólido para análise de gases, cerca de trinta anos atrás, narizes eletrônicos apresentaram um grande desenvolvimento. Vários grupos de pesquisa têm explorado a aplicação de diferentes narizes eletrônicos e milhares de artigos sobre esse assunto foram publicados nos últimos anos, principalmente relacionados com alimentos e bebidas, mas também sobre meio ambiente, controles ambientais, monitoramento, quantificação e detecção de fontes de emissões atmosféricas odorantes, aplicações na medicina, indústria automotiva, agricultura, etc...(HUD, et al., 2000). Citamos como exemplos a avaliação do aroma do queijo Cheddar, a avaliação da maturação do queijo Pecorino Toscano (ovelha), a detecção de fungos em queijo parmesão, a classificação de leite por marca, por nível de gordura e pelo processo de preservação, a classificação e a quantificação dos sabores no leite e a avaliação de reações de Maillard durante o processo de aquecimento do leite (STEPHAN; et al., 2000).

Antigamente, o único sistema de alerta precoce para os contaminantes do ar na Estação Espacial Internacional era o nariz dos astronautas. Como perfumistas e apreciadores de vinho sabem, o nariz humano pode ser maravilhosamente sensível as sutilezas da fragrância, mas ele tem grandes desvantagens como um dispositivo de segurança. O sistema olfativo humano não consegue detectar muitas substâncias e é completamente insensível a outras. O nariz eletrônico tem maior sensibilidade do que o nariz humano – a sensibilidade varia de menos de uma ppb a 10.000 ppm. Assim, ele pode detectar substâncias químicas em concentrações minúsculas que as pessoas julgam inodoros, ou tão grandes que saturarão o nariz humano (ou um

espectrômetro de massa) (DODD; et al., 1992). Ele não sofre de "fadiga pelo odor", a tendência humana é de se acostumar ao cheiro.

No entanto, o número de estudos dedicados a análise qualitativas e quantitativas de produtos plásticos, visando à identificação de polímeros é ainda limitada, provavelmente devido à complexidade de manipular as amostras em condições especiais de temperatura.



Figura 1. Nariz eletrônico usado pela NASA. Seu tamanho é de 12 polegadas (cerca de 30,5 cm.) de comprimento. É capaz de alertar os astronautas da ocorrência de qualquer vazamento de contaminantes ou de substâncias nocivas, obrigando os astronautas a usarem aparelhos de respiração. Informa quando o sistema de filtragem de ar voltar a funcionar e o ar está em condições seguras para respirar (NASA, 2010).

Alguns dos problemas relacionados com narizes eletrônicos têm sido recentemente reduzidos, por exemplo, a correção e redução da flutuação de sinais, a influência da umidade e temperatura. Novas técnicas de fabricação de sensores mais reprodutivos estão sendo implementadas e mostram-se promissoras, por exemplo, produção de sensores por electro-spray para QMB (sensor de microbalança de quartzo) desenvolvimento de sensores mais seletivos e sensíveis, especialmente do QMB e do tipo polímero condutor (CP) melhoraram a sua aplicabilidade.

2.1.3 O que são odores

Os odores podem ser simplesmente descritos como produtos químicos transportados no ar. Podem ser definidos como oriundos de um agrupamento de moléculas, cada uma delas com forma e tamanho específico. Por exemplo: a cada pegada, um homem calçado espalha em torno de 250000 moléculas de ácido butírico que emana no suor. Sem sapatos, pode deixar rastro mais forte. Um cão farejador, no entanto, só precisa de 250 dessas moléculas para seguir os passos do homem (OLIVEIRA; SILVA, 1997).

O homem se utiliza do cheiro a milhares de anos, por exemplo: para termos informações do ambiente, se vai ou não chover. Os sinais do nariz disparam os mecanismos cerebrais de alerta se eles indicam perigo, como ao captarem o odor de algo queimando ou no caso dos animais, a presença de um predador por perto, por isso o olfato é um sentido vital para a sobrevivência.

2.1.4 Como funciona o sentido do olfato

Dos cinco sentidos humanos, o olfato é o mais misterioso e o menos entendido, tornou-se uma fronteira nova e excitante para cientistas e engenheiros que tentam entender melhor o seu funcionamento. Narizes humanos são utilizados em todo o mundo para testar os odores de muitos produtos como: produtos alimentícios, cereais, vinhos, queijos, uísque, peixes, perfumes e desodorantes, com a finalidade de determinar a sua qualidade e frescor .

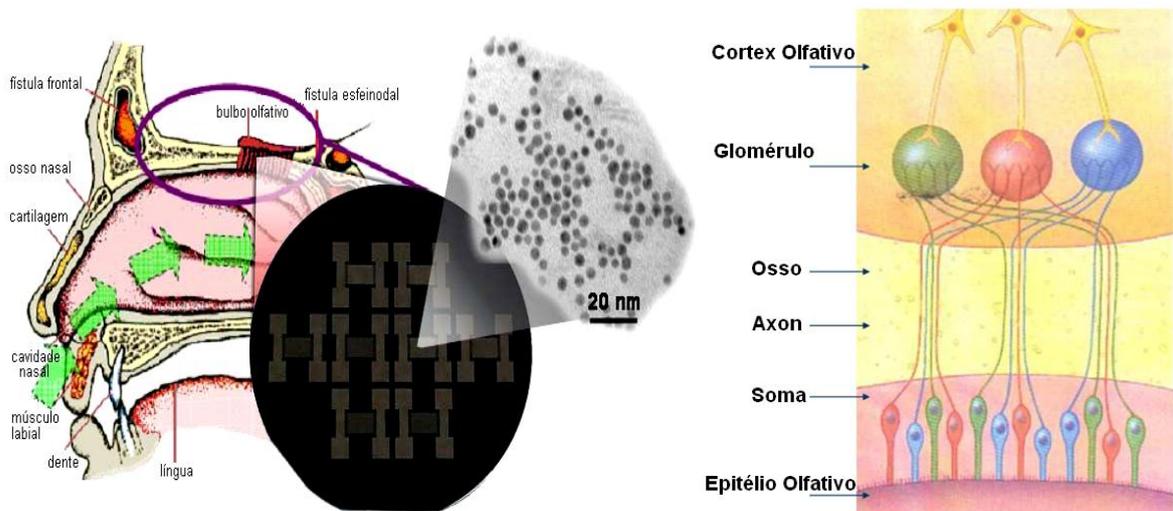


Figura 2. Sistema de percepção do odor no nariz humano (DOTY; et al., 1986).

A percepção de moléculas de odores no nariz humano é conseguida por meio de um conjunto de células sensoriais chamadas epitélio olfativo fig. 2. Essas células atuam como sensores biológicos que reagem à presença de moléculas odorantes, através da geração de sinais elétricos. Esses sinais são enviados ao cérebro através do córtex olfativo e viajam ao longo do nervo olfativo. Nossos sensores de odores biológicos não são específicos para produtos químicos simples, mas são

especializados para grupos de compostos químicos. As células, portanto, reagem fortemente aos produtos químicos para os quais elas são especializadas, mas também para outros produtos químicos, especialmente se estiverem presentes em concentrações elevadas (ODOTECH, 2010).

No nariz humano os neurônios olfativos, se aproximam de 10^7 receptores pertencentes a 103 classes diferentes, produzem estímulos elétricos que são transmitidos ao cérebro. Evidências mostram que um único neurônio olfativo responde a vários odores, e cada odorante é sentido por múltiplos neurônios olfativos. Da mesma forma, narizes eletrônicos baseiam-se na análise da reatividade cruzada de uma matriz de sensores semi-seletivos. Assim, produtos com aroma similar resultam em padrões semelhantes de resposta do sensor (similar: "impressões digitais" semelhantes), enquanto que produtos com aroma diferentes mostram diferenças em seus padrões (diferentes: "impressões digitais" diferentes) (GOSTELOW; et al.,2001; FIRESTEIN, 2001; KELLER; et al.,1999; GÖPEL, 1997).

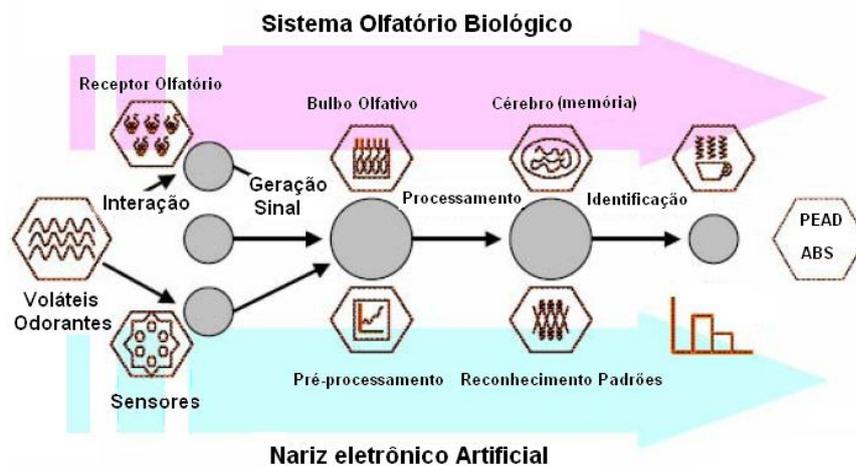


Figura 3. Comparativo entre o nariz eletrônico e o sistema olfatório biológico (SHAFIQL, 2010).

Quando estamos expostos a uma amostra de odor com concentração muito baixa, as células respondem fortemente sendo capazes de gerar uma detecção consciente desse odor. Em geral, quando é percebido no ar ambiente, uma mistura de vários compostos odoríferos esses são os responsáveis pelo odor reconhecido. O cérebro cria imagens do odor composto por "impressões digitais", que são específicos para cada grupo de odores.

A “impressão digital” de um odor é o resultado de todos os sinais elétricos gerados pelas células do epitélio olfativo (ALBERT; et al., 2000), Figura 3.

O nariz eletrônico imita o mesmo processo, em que vários sensores de gás não específicos estão expostos a uma amostra de ar e, assim como nossas próprias células, são especializados para diferentes famílias de compostos químicos. Após a calibração, o nariz eletrônico quantifica (continuamente) a concentração de odores em O.U./m³ (unidade de odor por metro cúbico) (BELLI; LISBOA, 1998).

2.1.5 Percepção olfativa

Os recém-nascidos em todo o mundo sorriem quando inalam cheiro de baunilha e choram quando inalam cheiro de carne podre. Nascemos com uma predileção para certos odores que julgamos mais agradáveis. O que aprendemos durante nosso crescimento tem um modesto efeito sobre a nossa percepção olfativa básica. Isto foi provado pelos cientistas do Instituto Weizmann de Ciência em Rehovot - Israel, que desenvolveram um nariz eletrônico treinado como os humanos para prever a agradabilidade do cheiro (CLEMSON UNIVERSITY, 1998).

Quando uma molécula de odor passa por um nariz eletrônico convencional, a sua estrutura molecular estimula os sensores para produzir um padrão elétrico. Esse padrão é como uma impressão digital. Ela é única para cada odor. Um nariz eletrônico convencional só funciona quando recebe amostras de odor para usar na construção de uma base de referência e eles não podem reconhecer ou classificar um odor que não tenha encontrado antes. Então, os cientistas de Israel decidiram construir um nariz eletrônico melhor. Eles não começaram com a máquina, mas com avaliação de odor feita por um grupo de voluntários Israelenses. Foi avaliada uma grande variedade de odores em uma escala de 30 pontos, correndo de "muito agradável" para "muito desagradável" .

A partir desse conjunto de dados humanos, os pesquisadores desenvolveram um algoritmo de rede neural que, em seguida, foi programada para o nariz eletrônico. Desta forma, eles "ensinaram" a sua máquina a caracterizar a agradabilidade de um odor. Em seguida, os pesquisadores testaram seu algoritmo para ver se o nariz eletrônico poderia prever a simpatia de um conjunto de cheiros que nunca tinha encontrado antes. Na escala de 30 pontos, a classificação do nariz

eletrônico atingiu cerca de 80 por cento de congruência com os julgamentos humanos feito por um grupo de voluntários completamente diferentes do que os usados para criar o algoritmo. Quando a tarefa foi simplificada - apenas uma dicotomia agradável, desagradável - o nariz eletrônico acertou 99% das vezes.

As diferenças culturais influenciam na percepção da agradabilidade do aroma? Não (CLEMSON UNIVERSITY, 1998). A sociedade nos ensina que devemos considerar os odores agradáveis ou desagradáveis?

Os pesquisadores israelenses sondaram essa pergunta, testando suas previsões com uso do nariz eletrônico, contra as decisões de odor, feitas por grupo de recentes imigrantes etíopes em Israel. O resultado foi tão bom quanto o obtido com os nativos de Israel. Isso sugere que nós somos rígidos para o cheiro não importa qual seja a cultura. "Ser capaz de prever se uma pessoa que nunca testamos antes gostaria de um odorante específico, não importa sua origem cultural, fornece evidências de que agradabilidade do odor é uma propriedade biológica fundamental", diz Noam Sobel do departamento de neurobiologia do Instituto Weizmann (CLEMSON UNIVERSITY, 1998).

Assim como são óbvias as diferenças culturais. "A cultura influencia a percepção de prazer olfativo principalmente em contextos específicos", diz Sobel. "Para enfatizar esse ponto, muitos vão se perguntar como podem os franceses gostar do cheiro de seu queijo, pois o cheiro é bastante repulsivo.

Acreditamos que não é que os franceses acham que o cheiro é agradável, por si só, eles só pensam que é um sinal de um bom queijo. Entretanto, se o cheiro foi apresentado fora do contexto em um jarro, em seguida, o francês teria classificado o odor como altamente desagradável, igual a qualquer outra pessoa, é por isso que os franceses não fazem perfume com cheiro de queijo. O desafio científico é desenvolver um sistema de sensores capazes de detectar vestígios de produtos químicos que estão associados a uma classe particular de odor (CLEMSON UNIVERSITY, 1998).

2.1.6 Percepção do odor

Um modelo simplificado da percepção odorante foi apresentado por Frechen (GOSTELOW; et al., 2001). O processo é visualizado em duas etapas: recepção

fisiológica e interpretação psicológica. O resultado final é a impressão mental do odor. A interpretação fisiológica de um odor implica em julgar o quão forte, agradável ou desagradável ele é. Odores desagradáveis estão em geral associados a coisas desagradáveis. Os odores provenientes de uma estação de tratamento de esgotos estão geralmente associados à decomposição biológica da matéria orgânica. Embora um odor possa ser não-tóxico, sua associação à decomposição biológica pode indicar algo a se evitar, ou um eventual risco à saúde. A presença de um mau odor em geral é um sinal para que se evite sua fonte (GOSTELOW; et al., 2001).

2.1.7 Medida do odor

A dificuldade em medir odor esta na sua subjetividade, a resposta de um indivíduo a um odor é altamente subjetiva – diferentes pessoas acham ofensivos diferentes odores em diferentes concentrações. As técnicas de medidas dos odores são divididas em duas classes: medidas sensoriais, que empregam o nariz humano e medem os efeitos do odor do modo como é percebido pelo observador, e medidas analíticas, que o caracterizam em termos de sua composição química e procuram quantificar os odores presentes. As medidas sensoriais podem ser afetadas por fatores subjetivos e a interpretação dos resultados deve ser feita com muito cuidado. Medidas analíticas são mais complicadas quanto maior o número de odorantes presentes, especialmente para concentrações próximas aos limites de detecção. Nosso incompleto entendimento sobre o processo de percepção do odor torna ambos os procedimentos muito difíceis (BELLI; LISBOA, 1998).

2.1.7.1 Medidas analíticas

Devido à natureza complexa da maioria dos odores, é necessário a utilização de técnicas de separação seguidas pelas técnicas analíticas (BELLI; LISBOA, 1998). A cromatografia gasosa é frequentemente aplicada à análise de odores, sempre seguida pela espectrometria de massa, o que permite a caracterização química das amostras odorantes mediante a qualificação e quantificação dos compostos odorantes presentes (BELLI; LISBOA, 1998). Essa técnica é cara e demorada e

seus resultados não dão nenhuma informação a respeito da percepção humana. A detecção dos compostos orgânicos voláteis (VOC), por exemplo, é geralmente realizada mediante separação e identificação de seus componentes (em geral, por cromatografia gasosa, associada ou não à espectrometria de massa) ou então pela resposta holística de um conjunto de sensores gerais ou seja, de um nariz eletrônico (SUSLICK, 2010).

Enquanto a cromatografia gasosa é uma técnica consagrada, a tecnologia do nariz eletrônico encontra-se em desenvolvimento. Tais instrumentos têm geralmente múltiplos usos, sejam aqueles que utilizam reações cruzadas de sensores, baseados primariamente na troca de algumas propriedades (tais como massa, volume e condutividade) ou aqueles fundamentados em um conjunto de oxidações eletroquímicas realizadas por óxidos metálicos aquecidos (SUSLICK, 2010).

2.1.7.2 Medidas sensoriais

O uso da cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa é especialmente adequado àquelas situações em que substâncias não odorantes são procuradas. No caso de substâncias odorantes, recomenda-se o uso de técnicas olfatométricas para a determinação do limite de percepção odorante, a intensidade da sensação odorante, seu caráter e valor hedonístico, ou seja, se um odor é agradável ou desagradável (MONTEIRO; et al., 2001). Medidas sensoriais utilizam o nariz humano para detecção do odor. Nesse sentido, elas relacionam diretamente as propriedades do odor com as experiências humanas.

As técnicas de medidas sensoriais podem ser divididas em duas categorias:

- [1] Medidas subjetivas nas quais o nariz é usado sem nenhum outro equipamento;
- [2] Medidas objetivas que incorporam o nariz em conjunto com algum tipo de equipamento de diluição.

Medidas sensoriais subjetivas têm a vantagem de serem rápidas e de custo relativamente baixo, não exigindo equipamento especial. A interpretação dos resultados é difícil e tais medidas devem ser empregadas com cautela devido à natural variação na percepção do odor, mesmo em pessoas bem treinadas (GOSTELOW; et al., 2001). Os parâmetros que podem ser medidos subjetivamente incluem o caráter, hedonicidade e intensidade de um odor (BELLI; LISBOA, 1998).

Medidas sensoriais objetivas empregam o nariz em conjunto com um instrumento que dilui a amostra odorante com ar limpo, usualmente um olfatômetro. Há duas categorias de técnicas de diluição. A mais comum é a olfatometria do limite de percepção, na qual a amostra é diluída sucessivamente até não ser mais percebida pelo nariz (ou seja, a concentração relativa ao limite de percepção). A concentração é, então, expressa como o número de diluições necessárias para alcançar o limite de percepção olfativo.

Outra forma de diluição compara a amostra odorante com um odor de referência e o resultado é expresso como uma concentração equivalente a esse gás. A amostra ou o odor de referência é diluído até que a intensidade percebida em cada fluxo seja a mesma. Em ambos os casos, o uso de um olfatômetro impede (ou reduz) a subjetividade da medida. Não existem técnicas objetivas capazes de medir o caráter e a hedonicidade, com exceção do nariz eletrônico (BELLI; LISBOA, 1998).

Atualmente, a olfatometria na qual um painel (ou corpo de jurados) é empregado como sensor, tem sido reconhecida como método padrão para a medida da concentração do odor mesmo no meio industrial. Entretanto, a olfatometria tem uma desvantagem considerável em termos de custo e procedimentos laboratoriais. Somado a isto, resta ainda a subjetividade da resposta humana, que pode levar a medidas irreais.

Recentes pesquisas no desenvolvimento da tecnologia do nariz eletrônico e o aparecimento de novos padrões de reconhecimento tais como as redes neurais artificiais (RNA) têm permitido o avanço na qualidade das medidas odorantes (DI FRANCESCO; et al., 2001; SOHN; et al., 2006).

2.1.8 Sensores

Dos cinco sentidos humanos, três os cientistas conhecem o suficiente para reproduzi-los artificialmente. Existem sensores de pressão que dão tato a robôs, também existem dispositivos que transformam som em sinais elétricos, reproduzindo a função do ouvido. Algumas câmeras digitais são tão sofisticadas que podem ser classificadas como olhos eletrônicos. Com o olfato e, conseqüentemente com o paladar, que depende também do aroma do alimento, a dificuldade aumenta, porque o que parece ser um único odor pode ser a mistura de centenas deles.

O aroma da cerveja é formado por 700 substâncias voláteis. Se fosse necessário desenvolver 700 sensores para captar cada um dos voláteis, o nariz eletrônico seria inviável (OLIVEIRA; SILVA, 1997; BELL, 1996).

Ao contrário da maioria dos sensores químicos existentes, projetados para detectar compostos químicos específicos, os sensores em um nariz eletrônico não são específicos a nenhum composto volátil.

Portanto, usando um conjunto de diferentes sensores que respondem a diversos compostos, podem ser identificados vapores, gases e misturas de gases a partir da comparação a padrões de respostas disponíveis no computador. Uma linha de base do ar limpo é estabelecida e seus desvios, registrados como mudanças na resistência elétrica dos sensores.

As respostas dos diferentes sensores podem ser tratadas estatisticamente de modo a permitir a identificação e quantificação dos diferentes compostos químicos presentes na amostra, usando um software para análise, a partir dos padrões registrados ou uma rede neural artificial.

2.1.8.1 O papel dos sensores

Um nariz eletrônico usa um conjunto de vários sensores diferentes, em geral, de filmes de óxidos metálicos semicondutores (MOS) ou de filmes poliméricos. Esses filmes são projetados para conduzir a eletricidade. Quando uma substância – tal como as moléculas dispersas na atmosfera pela queima de um plástico – é absorvida nesses filmes, eles se expandem ligeiramente e tais mudanças implicam em mudanças na condução de eletricidade. Um sensor desse tipo pode ser genericamente representado como na Figura 4.

Quando o filme é exposto a uma mudança na atmosfera ele incha ou encolhe, implicando em mudança da resistência elétrica medida entre os eletrodos. Esta medida é registrada em um gráfico como o exposto na Figura 4.

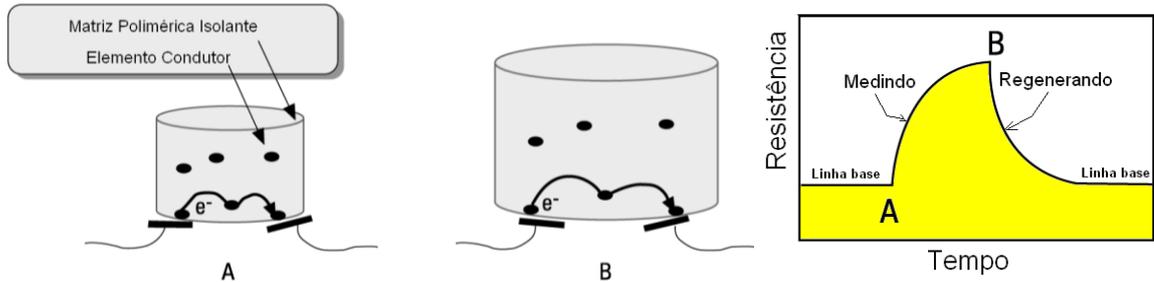


Figura 4. Variação do volume molecular no filme do sensor, devido à absorção de moléculas odorantes e consequentemente, variação nas resistências elétricas. Adaptado: (MILLER, 2004).

Segundo Miller, todos os filmes poliméricos em um conjunto de eletrodos (sensores) possuem uma resistência inicial (sua linha de base). Se não houver mudança na composição do ar, os sensores permanecem com sua resistência da linha de base e a mudança percentual é zero (Figura 5 - MILLER, 2004).

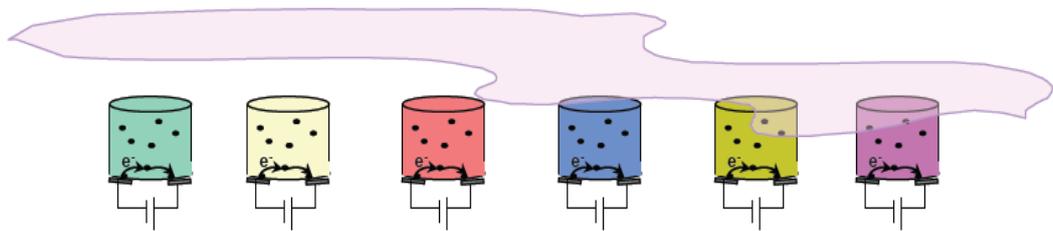


Figura 5. Linha de base sem alteração

Se o nariz eletrônico 'cheirar' algo, cada polímero apresentará mudanças em seu tamanho e, consequentemente, em sua resistência elétrica, causando uma impressão padrão da mudança (Figura 6 - MILLER, 2004).

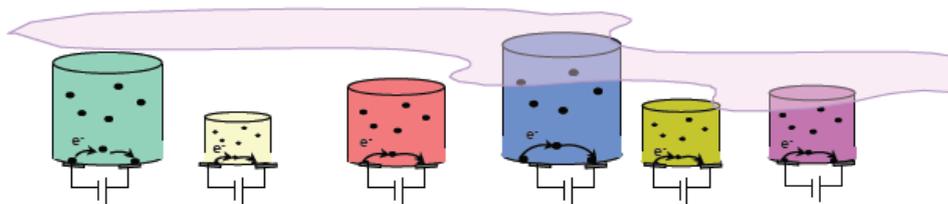


Figura 6. Presença de odor, alteração da linha de base

Se outro composto vier a ser detectado no ar, as respostas dos filmes poliméricos dos sensores serão diferentes (Figura 7 - MILLER, 2004).

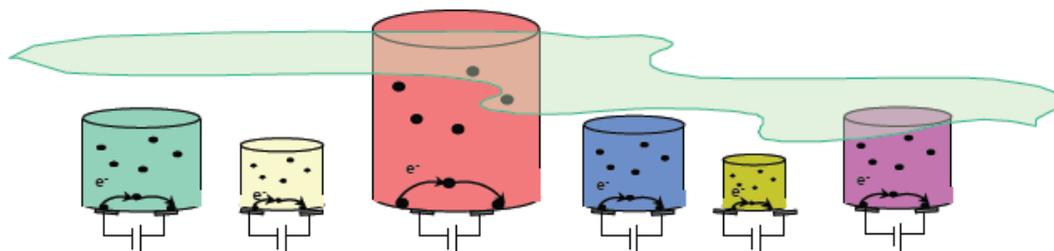


Figura 7. Presença de novo odor, nova alteração da linha de base

Devido ao fato de cada filme ser feito de um polímero diferente, cada um reage a cada substância de uma maneira ligeiramente diferente. Enquanto as mudanças na condutividade em um único polímero não seriam suficientes para identificar um analito, as diversas mudanças nos diferentes sensores produzem um padrão bem distinto, permitindo a identificação.

2.1.8.2 Materiais sensíveis aos odores e tipos de sensores

As características desejáveis dos sensores do nariz eletrônico foram descritas por Gardner e Bartlett (GARDNER; et al.,1994). Os sensores devem ser não-específicos e, dentro do arranjo, devem responder de maneiras diferentes a um determinado odor. Devem também ter elevada estabilidade, sensibilidade, reprodutibilidade, reversibilidade, portabilidade e velocidade de resposta.

Os sensores mais comuns são os de óxidos metálicos, polímeros condutores e piezos-elétricos. O número de sensores empregados em um arranjo varia tipicamente entre 4 e 20 unidades. Os tipos e o modo como são feitos e usados é o que realmente diferencia os instrumentos no mercado atual (RYAN, 2000).

Polímeros condutores: Os filmes sensores são feitos por polímeros conjugados dopados para torná-los condutores de eletricidade. Cada sensor é feito de um filme muito fino depositado sobre um par de eletrodos. A resistência de cada filme é medida e as mudanças na resistência são registradas.

Tais mudanças resultam em um padrão no sensor e sua magnitude é usada para identificar e quantificar o composto responsável pelas mudanças (Figura 8).

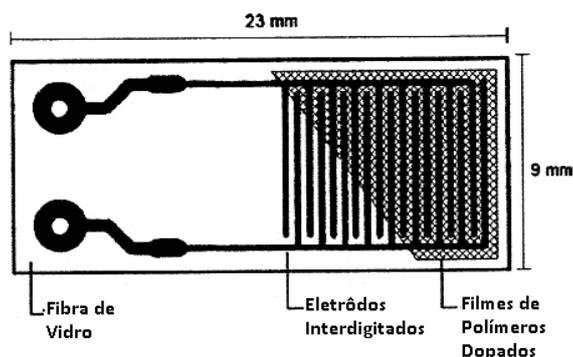


Figura 8. Exemplo de Eletrodos interdigitalizados (GRUBER; et al., 2004).

No caso desses sensores, forças de van der Waals atuam entre os polímeros e o odorante, causando uma mudança na carga e uma consequente variação da resistência (PIOGGIA, 2009).

Os instrumentos baseados em polímeros condutores podem detectar compostos orgânicos com uma escala de peso molecular bem ampla, essencialmente a mesma escala que o nariz humano pode detectar. Os sensores com polímeros condutores trabalham melhor com compostos ou moléculas polares, pois têm uma carga associada. Os sensores são especialmente sensíveis às moléculas orgânicas com grupos funcionais de enxofre e aminas. Concentrações elevadas de ácidos, bases e aminas podem interferir no funcionamento apropriado dos sensores de polímeros condutores (MARSILI, 1995).

Pesquisadores das Universidades de Warwick e Leicester encontraram uma maneira de replicar em seus dispositivos eletrônicos o modo como o muco do nariz humano realça nosso sentido de cheiro (SCIENCE DAILY, 2007). No nariz natural, uma camada fina de muco dissolve as substâncias odorantes e separa as diferentes moléculas do odor de modo que possam chegar aos receptores em diferentes velocidades e tempos. Os seres humanos são capazes de usar essa informação a fim de construir uma escala dos diversos cheiros (SCIENCE DAILY, 2007).

Entretanto, os trabalhos desenvolvidos na Inglaterra mostram que aplicando uma camada de muco artificial feito de um polímero, dentro do sensor, melhora significativamente o desempenho do nariz eletrônico, imitando o processo natural.

Foi colocada uma camada de 10 micrômetros de espessura de um polímero, usado normalmente para separar gases nos sensores dentro de um nariz eletrônico. Testaram-no em diversos compostos e constataram que o muco artificial melhorou substancialmente o desempenho de seu nariz eletrônico (SCIENCE DAILY, 2007).

Sensores com nano materiais: pesquisas têm sido desenvolvidas com aplicações da nanotecnologia para uso como sensores olfatométricos. Estes nano materiais podem melhorar a condutividade dos sensores e simplificar a sua fabricação, são muito utilizados para a detecção de gases perigosos em pequenas concentrações na indústria aeroespacial (GREB, 2002; MEDELIUS, 2006).

Sensores colorimétricos: os componentes dos arranjos de sensores colorimétricos (CSA) são inerentes a nano escala. Tais arranjos agem como um nariz óptico-eletrônico, usando um conjunto de múltiplas tinturas, cujas mudanças de cores são baseadas numa ampla gama de interações intermoleculares (SUSLICK, 2010). Os arranjos de sensores colorimétricos foram desenvolvidos em anos recentes e apresentam imagens digitalizadas antes e após uma exposição, as diferenças resultantes fornecem uma impressão digital para qualquer composto orgânico volátil (VOC) ou mistura de odorantes.

O resultado é um enorme aumento no poder discriminatório dos compostos odorantes quando comparados às demais tecnologias eletrônicas dos narizes eletrônicos. Esses sensores têm sido utilizados na detecção de importantes analitos biológicos, tais como aminas, ácidos carboxílicos e tióis, com sensibilidades elevadas (ppb). Esse tipo de sensor não responde às mudanças na umidade devido à hidrofobicidade das tinturas e membranas (SUSLICK, 2010).

2.1.8.3 Descrição dos principais sensores comerciais

2.1.8.3.1 MOS – Sensores de óxidos metálicos

Os sensores de óxidos metálicos demonstram boa sensibilidade aos vapores orgânicos (ppm ou mesmo ppb) para uma grande abrangência de compostos químicos. Apresentam baixa seletividade – isto é, todos os sensores podem responder a um mesmo composto volátil, mas em magnitudes diferentes – arranjos desse tipo de sensor devem ser empregados. São sensores composto por um filme de óxido metálico semicondutor revestido sobre um substrato de cerâmica (alumina, por exemplo). São feitos depositando uma camada fina de filme de óxido em um material cerâmico (por exemplo, SnO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2).

Na maioria das vezes o dispositivo também contém um elemento de aquecimento, pois as taxas de reação são aumentadas em altas temperaturas, os sensores de óxidos metálicos são aquecidos geralmente entre 175 e 425 °C.

Nos sensores de óxidos metálicos reações de oxiredução ocorrem de acordo com a interação com o odor, assim elétrons são gerados e uma variação na resistência pode ser medida. “O oxigênio do ar é dissolvido em uma rede de semicondutores”, levando a resistência elétrica a um nível de fundo (quando em equilíbrio estável). Durante a medição, as moléculas voláteis (principalmente não-polar) são adsorvidas na superfície do semicondutor onde reagem (redução / oxidação), com as espécies de oxigênio dissolvido provocando uma nova modificação da resistência (ou condutividade) do dispositivo. Com a magnitude da resposta dependente da natureza da molécula detectada e do tipo de óxido metálico usado na preparação do sensor, o tempo de resposta dos sensores esta entre 10 e 120 segundos (MARSILI, 1995). Esta última mudança é tida como a resposta do sistema para uma amostra em particular ver (Figura 9).

A sensibilidade e a seletividade dos sensores do tipo MOS são determinadas pela escolha do material semicondutor. Modificações são induzidas pela dopagem de semicondutores com catalisadores de metal nobre (por exemplo, Pt, Pd, Al e Au), modulando a temperatura operacional (por exemplo, 200-500°C) ou por introdução de gradientes térmicos /ciclos (ALBERT; et al., 2000).

Alterar o tamanho da partícula e a espessura do filme de semicondutores tem também sido testado com a mesma finalidade, bem como o revestimento de um sensor de gás com uma membrana semipermeável, com espessura variando com aumento da seletividade (STRIKE; et al., 1999).

Sensores dopados apresentam maior sensibilidade para os compostos orgânicos voláteis oxigenados (eg alcoóis, cetonas, etc) do que alifáticos aromáticos ou compostos clorados. Dopagem com Pt e Pd aumenta a sensibilidade dos sensores de SnO₂ para gases, como benzeno e tolueno (ALBERT; et al., 2000).

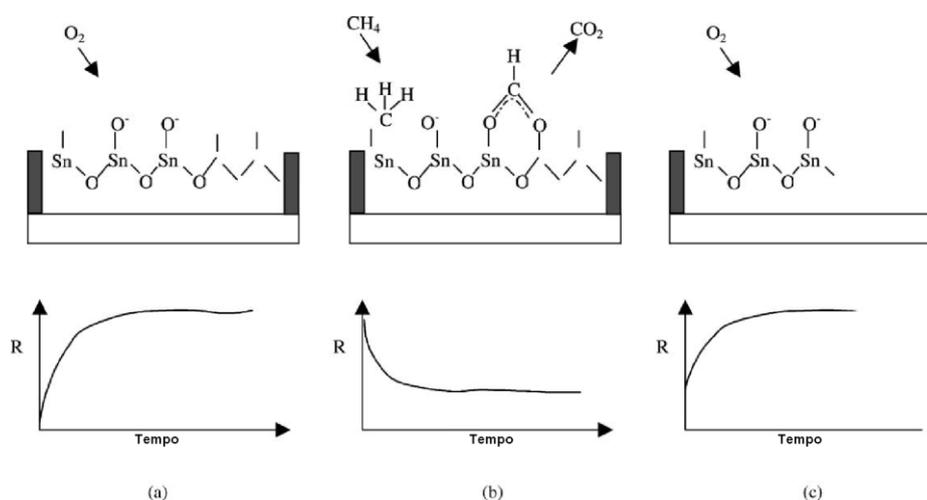


Figura 9. Princípio de funcionamento de um sensor MOS. R sobre o eixo y representa a resistência do sensor elétrico ou condutividade. (a) O sensor MOS na presença de ar e em uma dada temperatura. O oxigênio se dissolve na rede de sensores definindo sua resistência elétrica / condutividade para um nível de fundo. (c) Os compostos voláteis, neste caso, o metano, entre em contato com o sensor. Após a adsorção / absorção de compostos voláteis na oxidação do sensor as reações de redução promovem mudanças na resistência elétrica e condutividade do sensor. A diferença entre as etapas (a) e (b) é geralmente considerado como a resposta do sensor para a amostra. c) O sensor é regenerado ao nível de fundo sob um fluxo de ar e está pronto para analisar a amostra seguinte (AMPUERO; et al., 2003).

Devido à dependência logarítmica da resposta do sensor com a concentração dos voláteis, a perda da sensibilidade surge (para compostos de baixa volatilidade de aroma) na presença de alta concentração de espécies detectáveis, como o etanol (ALBERT; et al., 2000). Schaller e colaboradores relataram grandes desvios de fundo em sensores tipo CP e MOS levando ao envenenamento do sensor ao tentar analisar amostras de queijo do tipo Emmental. O envenenamento dos sensores foi provavelmente devido aos ácidos graxos voláteis do queijo (SCHALLER; et al., 1999; SCHALLER; et al., 2000; SCHALLER, 2000).

Os modelos mais recentes no mercado são capazes de corrigir o desvio e possibilitam um monitoramento da temperatura e umidade com dispositivo de controle de temperatura, tornando possível lidar com a intoxicação, pois permitem uma melhor regeneração do sensor após cada análise. Estes sensores têm a vantagem de não se saturarem em compostos químicos, como é o caso dos odores. Isto é devido à reação de oxidação na superfície.

2.1.8.3.2 CP – Sensores de polímeros condutores

Sensores de polímeros condutores orgânicos (também chamados de polímeros intrinsecamente condutores (ICP)) são feitos de materiais semi-condutores, aromáticos ou heteroaromáticos (por exemplo, polipirrol, polianilina politiofeno), depositados em um substrato e entre dois eletrodos metálicos (NEAVES; HATFIELD, 1995).

Após a interação com as moléculas voláteis uma mudança reversível de condutividade elétrica dos dispositivos é observada. Embora mais sensíveis aos compostos voláteis polares, a sua seletividade e sensibilidade pode ser modificada pelo uso de diferentes grupos funcionais, estrutura do polímero e íons dopantes (PERSAUD; PELOSI, 1992).

Além disso, moléculas biológicas, tais como enzimas, anticorpos e células podem ser facilmente incorporados nas estruturas do polímero (Albert; et al., 2000). Uma variante deste tipo de sensores é baseada em polímeros isolantes eletricamente carregados com negro de fumo como carga que conduz eletricidade. Quando expostos aos compostos voláteis, o volume do polímero isolante cresce, ampliando a distância entre as partículas condutoras de eletricidade do negro de fumo. Isso resulta em um aumento na resistência elétrica (DOLEMAN; et al., 1998).

Geralmente os polímeros absorvem vapor de água e, como resultado, a concentração de sítios de ligação disponíveis para outros voláteis diminui drasticamente. Esta é a razão para a sensibilidade reduzida dos sensores de gás CP em elevados níveis de umidade. Alguns autores têm sugerido a aplicação de "filtros" para reter compostos indesejáveis, tais como etanol ou água antes da análise, ou

durante a análise no caso de sensores QMB (HAUGEN, 2001; STETTER; et al., 2000; RECHENBACH; et al., 1999).

O outro desafio desta tecnologia é melhorar a reprodutibilidade na fabricação de sensores de polímeros condutores. No entanto, os sensores baseados em CP apresentam respostas lineares e seletividade maior em comparação com sensores MOS (HARPER, 2001).

Em contraste com os sensores MOS, nenhum efeito de envenenamento com compostos contendo enxofre ou ácidos fracos tem sido observado. Eles mostram respostas mais rápidas e as recuperações da linha de base, e não precisa de altas temperaturas de operação.

Um estudo comparativo dos sensores feito por Harper mostrou que um instrumento Alpha MOS foi o menos sensível ao vapor de água em comparação com dois sensores baseados em polímeros condutores, um da empresa AromaScan e o segundo da empresa Neotronics. Considerando que o sistema da AromaScan era difícil de operar, devido ao complexo controle de umidade relativa das amostras e do gás de arraste, o sistema da Neotronics, embora mais fácil de operar, mostrou uma sensibilidade reduzida (HARPER, 2001).

2.1.8.3.3 TSM – Sensor de corte e tensão

São sensores de ondas acústicas, constituído por um cristal de quartzo piezoelétrico, com eletrodos de ouro, revestido com uma membrana que, dependendo da sua afinidade, adsorve seletivamente as moléculas voláteis presentes.

Adsorção dos compostos voláteis em uma membrana de sensoriamento aumenta a massa do dispositivo resultando em uma mudança na sua frequência de ressonância. A seletividade e a sensibilidade deste tipo de sensor dependerão da composição da membrana de revestimento (por exemplo, mais frequentemente polímeros, mas também biomoléculas ou metais) e na frequência de operação.

A diferença entre os sensores SAW e BAW é o modo de oscilação, na superfície e no volume, respectivamente, a determinação da gama disponível de oscilações: SAW opera em 5-10 MHz, enquanto BAW em 5-30 MHz. Dispositivos

SAW são mais sensíveis, mais instáveis e exigem um controle de alta tecnologia de set-up (THOMPSON; STONE, 1992).

Como exemplo, a classificação dos enantiômeros foi relatado pelo uso de polímeros com funções quirais ambos com CP e sensores QCM (GÖPEL, 1997; STRIKE; et al., 1999). A reprodutibilidade na fabricação de sensores do tipo MOS é um problema recorrente, dado o fato de que o tempo de vida dos sensores é relativamente curto, por exemplo, 6-12 meses.

Um exemplo do desenvolvimento de novas técnicas de deposição de filmes é o "electro-spray", em vez de "spin coating", para a deposição de filmes uniformes, com espessura controlada em sensores QCM (ALBRECHT; et al., 2001).

Além de sensores reprodutíveis, há também a necessidade de boas técnicas de calibração, de modo a ser possível correlacionar os dados obtidos com diferentes sensores. Finalmente, em uma tentativa de ampliar o uso dos sensores de gás, algumas empresas oferecem matrizes híbridas de sensores MOS combinados a CP, a MOSFET e MOS, etc., (STUETZ; NICOLAS, 2001).

2.1.8.3.4 MS – Modo de detecção de massa

Trata-se de um nariz eletrônico baseado em detecção de massa. Apesar de não serem exatamente sensores de gás que podem ser usados em conjunto com programas quimiométricos para obter uma impressão digital do aroma de um produto e proceder à classificação.

Após a injeção de padrão de MS, uma mistura não resolvida de compostos voláteis é criada. Em outras palavras, cada razão de massa / carga (m/z) atua como um sensor que detecta qualquer molécula ou fragmento com um particular (m/z). Desta forma, um nariz eletrônico baseado em MS tem potencialmente centenas de sensores.

Fragmentos particulares de íons (m/z) podem ser excluídos da análise de dados para eliminar a influência de certos componentes, como o etanol, água, etc. Da mesma forma, fragmentos de íons (m/z) relevantes ao aroma e ao caso em estudo podem ser seletivamente escolhidos para ser incluídos no processamento de dados, desde que os compostos relevantes do aroma sejam conhecidos (DITTMANN; et al., 1998).

Neste contexto, a criação de uma base de dados de espectros do nariz eletrônico MS, tal como sugerido por alguns autores, pode ser muito útil, sendo estes espectros diferentes daqueles obtidos para os compostos individuais. Uma grande vantagem deste sistema sobre todos os outros é que ele usa uma tecnologia bem conhecida (DITTMANN; et al., 1998). A reprodutibilidade, estabilidade e sensibilidade dos espectrômetros de massa têm sido bem estabelecidos (TAN; et al., 2001).

Essas informações podem ser correlacionadas com as estruturas químicas correspondentes e mais estudadas em combinação com outras técnicas, tais como GC-MS. Todas essas características tornam este sistema particularmente interessante em matéria de P&D. (STRIKE; et al., 1999; GOODNER; et al., 2001).

Outra técnica que envolve sensores quimiorresistivos é a língua eletrônica que têm aparecido recentemente no mercado. Ela é mencionada aqui, porque também trabalha por classificações com base em "impressões digitais" olfativas. Detecta os compostos orgânicos e inorgânicos contidos em líquidos (por exemplo bebidas, alimentos, etc.) e, em alguns casos poderiam ser complementares ao nariz eletrônico. Normalmente, detectam sabores como doce, amargo, azedo, salgado e umami (TAN; et al., 2001). Algumas aplicações surgiram para esses equipamentos, por exemplo, na área farmacêutica testando a capacidade de mascarar a amargura de medicamentos que não é facilmente feito com um painel sensorial por motivos óbvios.

2.1.8.3.5 Sensibilidade dos sensores

A tecnologia do nariz eletrônico possui algumas limitações tais como: baixa discriminação entre compostos de classes químicas similares e interferência das variações ambientais da umidade (SUSLICK, 2010).

O nariz eletrônico desenvolvido pelo *Jet Propulsion Laboratory*, em associação à NASA, foi projetado para identificar e quantificar a concentração máxima permissível de determinados compostos voláteis numa nave espacial. Para a maioria dos compostos, esse nível é de 10-100 ppm (RYAN, 2000). Testes iniciais em laboratório com nano sensores para a detecção de vários gases têm demonstrado a capacidade para detectar gases em concentrações mais baixas que o ppm (MEDELIUS, 2006).

A sensibilidade do nariz eletrônico é semelhante a do nariz humano, mas os humanos são especialmente dotados de sensores para compostos específicos, por exemplo, tióis, compostos biogênicos, pirazinas, tiazóis, alguns aldeídos (DOLEMAN; et al., 1998). A sensibilidade biológica pode ir até níveis de ppt, com um tempo de resposta na ordem de milissegundos enquanto os instrumentos, vão mal nos níveis de ppb com um tempo de resposta na ordem de segundos (BARNETT, 1999; HAUGEN, 2001; BBC NEWS, 2007).

Tabela 1. Níveis de detecção do nariz humano e narizes eletrônicos (BARNETT, 1999; HAUGEN, 2001).

Composto volátil	Limite humano relatado (ppm)	Limite do nariz eletrônico (ppm)	Tipo de nariz eletrônico
Acetato de Etila ^a	7-17 ^b	5-25	Fox 3000 (12 MOS)
Ácido Butírico ^a	0.4-10 ^b	<1	Fox 3000 (12 MOS)
Diacetil ^a	(4-15) x 10 ⁻³ ^b	(50-100) x 10 ⁻³	Fox 3000 (12 MOS)
<i>n</i> -Hexano ^a	(10-50) x 10 ⁻³	(10-50) x 10 ⁻³	Fox 3000 (12 MOS)
Metional ^a	(2-50) x 10 ⁻³	(10-50) x 10 ⁻³	Fox 3000 (12 MOS)
Furanol ^a	(20-40) x 10 ⁻⁶ ^b	(50-100) x 10 ⁻⁶	Fox 3000 (12 MOS)
<i>n</i> -Nonano ^c	0.2-7	<0.2	20 CP compósito
<i>n</i> -Octano ^c	3-9	0.6	20 CP compósito
<i>n</i> -Heptano ^c	7-13	<2	20 CP compósito
<i>n</i> -Hexano ^c	13-30	<10	20 CP compósito
<i>n</i> -Pentano ^c	20-50	40	20 CP compósito
1-Pentanol ^c	0.13-1.3	<0.06	20 CP compósito
1-Butanol ^c	0.2-1.3	0.3	20 CP compósito
1-Butanol ^d	0.7	-	Aromascan (32CP)
1-Butanol ^d		-	Fox 3000 (12 MOS)
1-Butanol ^d		+	6 Taguchi (SnO ₂)
1-Propanol ^c	0.9-1.9	1.3	20 CP compósito
Etanol ^c	5-500	2	20 CP compósito
Metano ^c I	13-600	3	20 CP compósito
Acetona ^d	141	-	Aromascan (32 CP)
Acetona ^d		+	Fox 3000 (12 MOS)
Acetona ^d		+	6 Taguchi (SnO ₂)
Etanotiol ^d	0.1 x 10 ⁻³	-	Aromascan (32 CP)
Etanotiol ^d		-	Fox 3000 (12 MOS)
Etanotiol ^d		-	6 Taguchi (SnO ₂)

+: Detectados na mesma concentração que em narizes humanos.

-: Não detectados (quando a resposta é <3x ruído de fundo) na mesma concentração que em narizes humanos. ^a Concentração na água. ^b Análise Ortonasal. ^c Concentração no ar.

^d Concentração no vapor em equilíbrio com uma fase líquida a 22,5 – 25 °C.

2.1.9 O que é nariz eletrônico

Também chamado de sistema olfativo artificial, o nariz eletrônico é um instrumento projetado para detectar, classificar e medir a concentração ou intensidade de odores complexos usando um conjunto de sensores químicos. Os sensores são dispositivos eletrônicos sintonizados que são testados com uma variedade de odores. A denominação nariz eletrônico pode ser devido à correlação entre o conceito de medição do instrumento, comparado com o sistema olfativo dos mamíferos. Um estímulo de odor gera uma “impressão digital” característica em um arranjo de sensores. Padrões com odores conhecidos são utilizados para construir um banco de dados e formar um sistema de reconhecimento de padrões para que os odores desconhecidos possam posteriormente serem classificados e identificados de forma quantificável e reproduzível.

Os sensores tentam imitar os receptores olfativos humanos e o processamento dos dados é conceitualmente semelhante ao processo que ocorre no bulbo olfatório. A classificação final é executada por meio de técnicas de computação flexível (via redes neurais ou análise estatística multivariada) que são similares aos mecanismos de identificação do cérebro humano (PIOGGIA, 2009; DAC-CONNECT, 2004).

É uma ferramenta que pode ser usada para monitorar a segurança, qualidade ou processo, com respostas instantâneas que poderiam levar dias para serem apresentadas por outros procedimentos, tais como a olfatométrica (STETTER; et al., 2000). Um diagrama de blocos de nariz eletrônico é mostrado na Figura 10. A partir do diagrama de blocos, pode-se observar que o sistema consiste basicamente de três blocos funcionais, Câmara de odor (captura do odor), Sensores e Interface.

A parte mais complexa do nariz eletrônico é a tecnologia de sensores a serem utilizados para a captura dos odores.

Qualquer sensor reversível que responda a uma substância química na fase gás ou vapor tem o potencial para ser desenvolvido para uso no formato de nariz eletrônico.

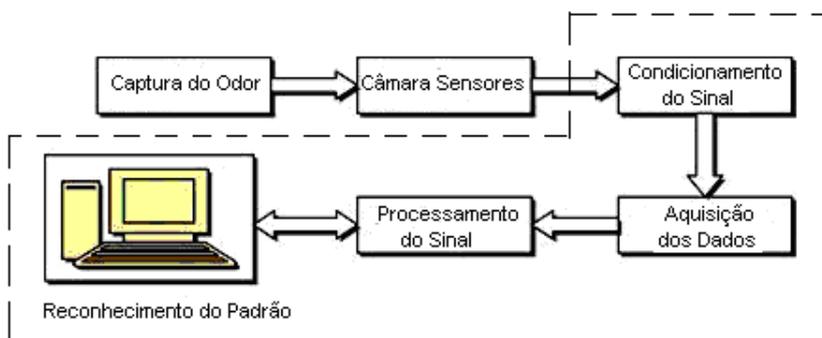


Figura 10. Diagrama de blocos do nariz eletrônico (STETTER; et al., 2000)

2.1.9.1 Os fundamentos do nariz eletrônico

Um odor é composto por moléculas de diferentes tamanhos e formas e cada uma dessas moléculas tem um receptor correspondente no nariz humano. Quando um receptor recebe uma molécula, ele envia um sinal ao cérebro, que identifica o odor associado a essa molécula. Narizes eletrônicos são baseados no processo biológico de interpretação do odor, trabalhando de maneira similar, com sensores que substituem os receptores do nariz humano e transmitem um sinal a um programa que, então, o processará e simulará a interpretação cerebral.

O Nariz eletrônico é um instrumento que pode aprender a reconhecer quase todos os compostos voláteis ou suas combinações. Assim como o nariz humano, o nariz eletrônico é extremamente versátil e muito mais sensível, podendo detectar compostos numa concentração de um ppm (MILLER, 2004).

O conceito de nariz eletrônico tem sido discutido por muitos autores desde meados dos anos 1980 e muitos protótipos foram construídos e testados com diferentes tipos de sensores químicos. Atualmente, existem narizes eletrônicos disponíveis para muitas aplicações, porém não encontramos nenhuma indicação na literatura sobre o uso desse instrumento para caracterização de polímeros. Os benefícios desse dispositivo incluem sua forma compacta, análise em tempo real e possibilidade de automação.

2.1.9.2 Descrição do nariz eletrônico

Sistemas automáticos para reconhecimento de odores são compostos por um *hardware* e um *software*. Neles, um sistema de amostragem coleta uma fração do odor, levando-a ao conjunto dos sensores, os quais convertem as variáveis químicas em sinais elétricos que são transmitidos a um computador, onde são processados e interpretados. O nariz eletrônico é composto por dois componentes: um conjunto de sensores químicos (sensíveis a gases e vapores) e um algoritmo de reconhecimento. Após o sinal ser “cheirado”, a interpretação, realizada pelo *software*, compara o espectro medido com os padrões armazenados na memória do computador para substâncias conhecidas. Esses sensores possuem ampla seletividade, respondendo a um grande número de compostos. Essa característica torna-se um fator fundamental para o funcionamento dos narizes eletrônicos. Embora cada sensor do conjunto possa responder a uma determinada substância, tais respostas são, em geral, diferentes.

Técnicas de processamento são utilizadas para analisar os dados com a finalidade de reproduzir funções típicas do sistema olfativo, tais como a percepção de um odor e sua classificação, mediante comparação com estímulos similares percebidos no passado. Muitas técnicas são utilizadas para esse propósito, tais como análises de funções discriminatórias (*discriminating functions analysis* ou DFA), algoritmos diversos e rede de neurais artificiais (PIOGGIA, 2009). A caracterização química de um conjunto de sensores deve nos levar a “uma banda larga” de respostas superpondo as diferentes sensibilidades dos sensores individuais, ou seja, deve produzir respostas a muitos compostos com estruturas moleculares diferentes (PIOGGIA, 2009).

O nariz eletrônico utiliza uma plataforma de um sistema de detecção com uma rede neural artificial para distinguir produtos químicos específicos de determinados odores. No lugar das células do nariz humano do receptor, o nariz eletrônico usa uma série de filmes poliméricos de tipos diferentes. Os filmes poliméricos são isolantes e são dopados com partículas condutoras que lhes permitem melhorar a condução de eletricidade.

Cada filme absorve, em maior ou menor grau, determinadas classes de compostos químicos - alcoóis ou cetonas, por exemplo - quando os sensores são

expostos ao odor. Dependendo do tipo e quantidade do composto que absorve, o filme incha ou encolhe por um valor característico. Inchaço impulsiona as partículas condutoras à parte, reduzindo a capacidade do filme de conduzir a eletricidade (ou dito de outra forma, aumentando a sua resistência). Reduzindo, aproxima as partículas condutoras, tornando mais fácil para a corrente elétrica fluir através do filme (diminuindo a sua resistência).

Um programa de computador lê o padrão e as mudanças na resistência em toda a matriz, compara-o com os padrões armazenados em sua memória a partir de testes laboratoriais, e identifica o produto químico que tenha sido "cheirado", ver Figura 11.

Os narizes eletrônicos são feitos com filmes de detecção com uso de materiais (principalmente polímeros), selecionados entre milhares disponíveis no mercado. Na maioria das vezes, é utilizado o "Método Edisoniano", ou seja, tentativa e erro, para encontrar o material mais adequado.

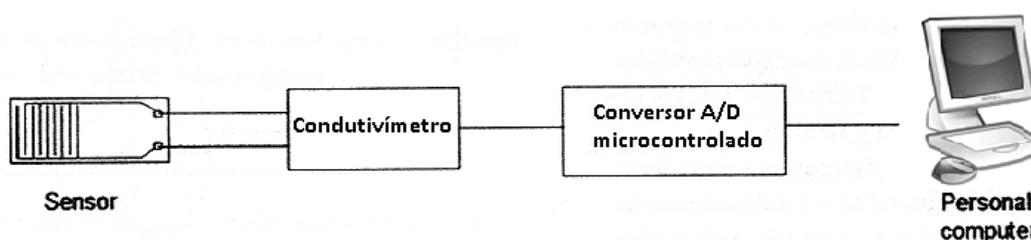


Figura 11. Esquema de um nariz eletrônico (GRUBER; et al., 2004).

Mais recentemente, foram criados modelos de computador para calcular, com base em princípios da química e da física, assim é possível analisar a adequação de muitos filmes de detecção mais rapidamente que testando-os. São geralmente compostos de duas partes principais: um sistema de sensores e um sistema de reconhecimento de padrões.

Hoje, difunde-se cada vez mais o uso de redes neurais artificiais (RNAs), as quais são treinadas para distinguir os odores de certas combinações químicas por meio de reconhecimento de padrões adquiridos na rede dando a conhecer os odores e classificá-los como uma assinatura. Em seguida, o nariz é testado para ver como a RNA tem aprendido. Os resultados podem ser ajustados através da experimentação.

Os sensores, basicamente, medem a variação da tensão devido à presença de determinadas substâncias químicas. Os produtos químicos na atmosfera

alteraram o conteúdo de oxigênio nos sensores, que são circuitos eletrônicos. Ao alterar o teor de oxigênio, a resistência em todo o sensor é alterada que pode ser medida como uma queda de tensão das condições normais ou padronizada. O sinal analógico deve ser traduzido em um sinal digital por um conversor A/D para que o computador possa entender as informações.

Em todos os casos, o polímero muda sua função de trabalho ou as características de impedância elétrica em resposta aos vapores adsorvidos ou absorvidos. Utilizando Análise de Componentes Principais (PCA) e Redes Neurais Artificiais (RNA), as respostas químio-elétricas dos sensores são processadas em impressões digitais do odor.

A Figura 12 apresenta as respostas de um típico arranjo de sensores para diferentes substâncias químicas puras.

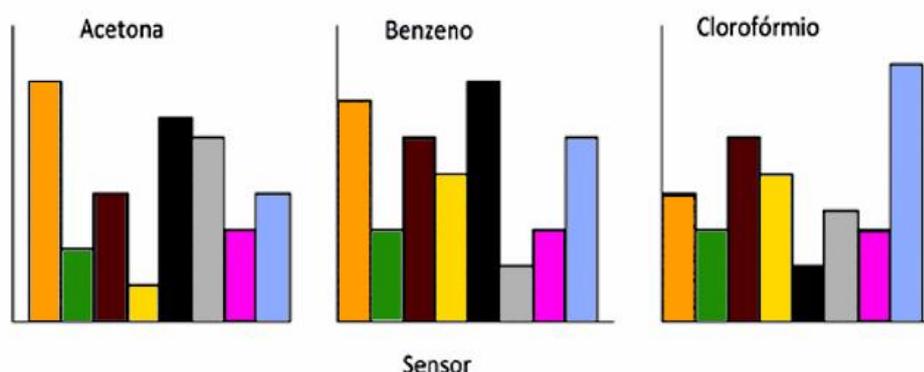


Figura 12. Resposta de um típico arranjo de sensores a diferentes substâncias químicas puras (STETTER; et al., 2000).

2.1.9.3 A resposta dos dados do sensor

Cada sensor é único, nenhum é específico, no entanto, o conjunto de elementos sensores, tomados como um todo contém todas as informações de um determinado gás. Esta informação está inserida no grupo de resposta da matriz e não é facilmente interpretada. Assim, alguma forma de análise sofisticada dos dados é necessária.

2.1.10 Análise de dados

Para descobrir a composição do gás e o nível de concentração num fluxo de vapor de destino, os dados da resposta do sensor (os dados de sinal) são passados para uma rede neural artificial (RNA) que tenha sido treinada para reconhecer os vapores específicos e seus níveis de concentração, durante um intervalo especificado de umidade relativa e temperatura no ar.

Os sensores mais avançados utilizados pela NASA têm dezesseis tipos diferentes de filmes (sensores) e permitem mais de 60 mil combinações possíveis, cada uma das quais poderia sinalizar um produto químico diferente. O objetivo final da NASA é detectar entre 20 e 30 substâncias diferentes, misturas de até três ao mesmo tempo (NASA, 2004).

A fim de desenvolver a capacidade de reconhecer cada produto químico, o nariz eletrônico deve ser “treinado”. É exposto repetidamente em diferentes concentrações de compostos conhecidos em ordem variada, e os padrões resultantes de alterações na resistência em toda a série de filmes são transformadas em um algoritmo de computador.

Quando o filme do sensor sofrer desgaste e parar de responder, ou nos casos em que a detecção de uma nova substância irá requerer um novo filme de sensoriamento, os filmes dos sensores podem ser facilmente substituídos.

Os narizes eletrônicos mais modernos são capazes de determinar as concentrações das substâncias que cheiram e identificar os componentes de misturas de compostos, até três por vez. Isso graças a um *software* de análise de dados muito sofisticado, capaz de analisar os sinais que saem do polímero (sensores) tanto quantitativamente quanto qualitativamente. Estes são sensores de 2ª geração, já os de 3ª geração ainda em desenvolvimento na NASA apresentam um conjunto de sondas para detectar mercúrio vaporizado em concentrações de partes por bilhão, uma façanha que nenhum outro dispositivo portátil hoje disponível é capaz de realizar (NASA, 2004).

Futuramente, o nariz eletrônico será treinado para identificar novas substâncias, possivelmente incluindo precursores de fogo e agentes químicos susceptíveis de serem encontrados dentro do veículo de exploração da tripulação ORION que está prevista para transportar astronautas para a lua.

2.1.11 Outros fatores que afetam a análise

Muitas vezes a importância da etapa de amostragem é ignorada. No entanto, a qualidade da análise pode ser melhorada por meio da adoção de uma técnica de amostragem apropriada. Os compostos aromáticos são tipicamente pequenas moléculas hidrofóbicas, com uma massa molecular relativamente baixa, e muitas vezes com um único grupo polar (SCHALLER, 2000).

A volatilidade é reduzida com o aumento da massa molecular ou aumento da polaridade da molécula. Embora pouco se sabe sobre o processo subjacente à detecção do odor, há alguma evidência de que o tamanho e a forma das moléculas são mais relevantes do que diz respeito ao odor de reconhecimento do que a função química ou a posição da função química na molécula (SCHALLER, 2000).

O objetivo das análises com nariz eletrônico é a classificação das amostras em diferentes grupos. Sendo assim, é importante maximizar as diferenças, mesmo se as amostras degradarem ligeiramente durante a análise (pela temperatura, mudanças no pH, etc), contanto que o mesmo tratamento seja usado para todas as amostras.

Finalmente, as mudanças na temperatura e umidade atmosféricas podem influenciar não somente a resposta dos sensores, mas também a concentração de compostos voláteis na fase gasosa.