JOHN PAUL HEMPEL LIMA

# UM NARIZ ELETRÔNICO BASEADO EM POLÍMEROS CONDUTIVOS

São Paulo 2010

## JOHN PAUL HEMPEL LIMA

# UM NARIZ ELETRÔNICO BASEADO EM POLÍMEROS CONDUTIVOS

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção de título de doutor.

Área de Concentração: Engenharia Elétrica - Microeletrônica

São Paulo 2010 Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de maio de 2010.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Lima, John Paul Hempel Um nariz eletrônico baseado em polímeros condutivos / J.P.
H. Lima. – ed. rev. – São Paulo, 2010. 119 p.
Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.
1. Polímeros (Materiais) 2. Sensores químicos 3. Dispositivos eletrônicos 4. Nanotecnologia I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

À minha família.

"A dúvida é o princípio da sabedoria" Aristóteles

### AGRADECIMENTOS

Ao meu grande amigo, orientador e mentor Adnei Melges de Andrade que trilhou meu caminho na gostosa arte do saber. Obrigado pelo grande apoio, incentivo, atenção e solidariedade não só nesse trabalho como em minha vida.

Ao meu co-orientador Bart M. Nicolai por seu esforço em me dar a oportunidade de fazer parte de seu laboratório, aprender o significado de colaboração internacional e os aspectos multiculturais da ciência.

À Jeroen Lammertyn e seu conhecimento, ensinando-me novos conceitos.

Ao meu amigo Thomas Vandendriessche, por sua amizade, motivação, incentivo e discussão. Sem você e sua paciência, parte desse trabalho não teria sido possível.

À Annemie, Nicolas, Elfie, Marteen, Jeroen Pollet, Bert, Steven e todos os colegas do MeBioS. Obrigado por sua ajuda e suporte.

Ao grupo de Polímeros Bernard Gross do Instituto de Física de São Carlos e todos os pesquisadores que colaboraram com esse trabalho, em especial Roberto Faria, Osvaldo Novais Junior, Débora, Vanessa, Valtencir Zucolotto, Bertho, Níbio e Ademir.

Aos técnicos do LME, Latife, Jair, Raimundo, Gerson, Teresa, Cristina, Marco, Rita e Márcio. Em especial ao Jairzão pelas longas horas de discussão, ajuda, colaboração e incentivo.

Aos professores do GEM, Fernando Fonseca, Ely Dirani e Roberto Onmori pelos conselhos, apoio, considerações e profunda amizade.

Aos amigos do GEM, Guilherme, Leonardo, Gerson, Emerson, Helena, Nadja, Camila, Roberto Cavalari e tantos outros colegas que ao longo desse trabalho por algum momento contribuíram. Ao Leonardo Gonçalves pela ajuda valiosa com a análise das cachaças.

À minha família, Christiano, Bernice, Christian, Paola, Christian Junior, Celso e Susan por me apoiarem esses anos, incentivarem, motivarem e me darem condições de realizar esse trabalho. Aos meus familiares distantes que também torcem por mim.

À Michele Rodrigues por me acompanhar nesse processo, ser solidária, incentivadora, amiga e companheira.

À todos os meus amigos em especial João, Felipe, Mexicano (Luis Fernando), Torrão (Fernando), Andrea, Carolzinha (Ana Carolina), Carolzona (Carolina), Maíra e Dani pelos momentos de descontração e incentivo.

À FAPESP, Pró-reitoria de Pós Graduação, CAPES e CNPQ por financiamento através de projetos, bolsas e auxílio-viagem.

#### RESUMO

O estudo de sistemas voltados para a detecção e discriminação de compostos e substâncias gasosas tem se destacado nas áreas da nanociência e da nanotecnologia devido ao grande interesse no controle de odores e aromas presentes em alimentos, cosméticos e no meio ambiente. Dentre os diversos tipos de sensores matriciais de gases, conhecidos como narizes eletrônicos, os feitos à base de polímeros vêm se destacando devido ao baixo custo, fácil processabilidade, operação em temperatura ambiente e boa resposta sensorial. O presente trabalho mostra a confecção e análise de sensores poliméricos e um nariz eletrônico de pequenas dimensões, portátil e de baixo custo baseado em polímeros condutivos. Como materiais ativos dos sensores foram estudados materiais pertencentes à classe das polianilinas, politiofenos, polipirrol e ftalocianina de níquel, depositados por duas técnicas diferentes: spin coating e automontagem. As análises da espessura, reprodutibilidade e estabilidade elétrica mostraram diferenças em relação aos materiais empregados e a técnicas escolhidas, em que a uniformidade superficial não está associada diretamente com a estabilidade elétrica. Sensores que empregam PAni e POMA sofrem variação da resistência elétrica em função do tempo, o que está relacionado com a perda de dopagem desses materiais. O projeto e desenvolvimento de uma câmara de medidas são relatados com simulações que mostraram o perfil adequado para o posicionamento dos sensores. Para nortear a concepção do nariz, foi realizado um comparativo entre resistência e capacitância elétricas como parâmetros de interrogação mostrando resultados similares na discriminação, mas com diferenças de 100 vezes em valor relativo, o que resultou na escolha da resistência elétrica. O nariz eletrônico concebido apresenta poder de discriminação não só comparável ao da técnica de cromatografia gasosa, como também permite discriminar diversos tipos de analitos: perfumes, álcool etílico puro e adulterado, sucos de maçã, vinhos, cachaças e cachaças adulteradas e mel, tanto através da técnica de PCA quanto por redes neurais artificiais. O emprego de uma elipsóide como selecionador da região das classes facilitou o processo de visualização e análise dos dados enquanto que o uso de redes neurais mostrou classificações corretas próximas a 100% para praticamente todos os analitos.

### ABSTRACT

The study of sensors for detection and discrimination of gaseous substances and compounds have been gaining much attention in areas such as nanocience and nanotechnology due to the great motivation in control of odors and substances associated with food, cosmetics and environment. Within several types of gas sensor arrays, known as electronic noses, polymeric-made ones distinguishes due to good sensory response, can be utilized at ambient temperature, are able to be easily processed and are of potential low cost. This work shows the fabrication and analysis of polymeric sensors and a small size, low cost and portable electronic nose. Polymeric materials belonging to polyaniline, polythiophene and polypyrrole classes and nickel phtalocyanines, deposited by two different techniques (spin coating and self assembly) were studied as active materials for the sensors. Analysis of thickness, reproducibility and electrical stability were performed and they showed differences among the studied materials and deposition techniques, where superficial uniformity is not associated directly with electrical stability. Sensors with PAni and POMA showed an electrical resistance variation in function of time which is related to dopant loss. Project and development of an analysis chamber are reported with simulations that showed an adequate profile for sensor positioning. A comparison between resistance and capacitance was performed aiming the electronic nose conceptualization. Both parameters showed similar discrimination capability but a 100 times difference in relative variation, leading to the choice of the electrical resistance. The conceived electronic nose shows a discrimination capability similar to gas chromatography and also allows the discrimination of many different analyte types: perfumes, pure and adulterated ethanol, apple juices, wines, pure and adulterated cachacas and honey, either with PCA technique or as well with artificial neural networks. The use of an ellipsoid to envelop class regions ease the visualization process and data analysis from PCA results while neural networks showed correct classifications near to 100% for almost all analytes.

# SUMÁRIO

1	INT	RODUÇÃO	.11
	1.1	Os polímeros semicondutores como sensores de gases	.16
	1.2	Técnicas de interrogação	.18
	1.3	Técnicas de fabricação	.20
2	MA	TERIAIS E MÉTODOS	.24
	2.1	Polímeros	.24
	2.2	Deposição dos filmes	.25
	2.2.	1 Dopagem dos filmes de POMA	.26
	2.3	Deposição por automontagem	.26
	2.4	Eletrodos	.26
	2.5	Medidor de Impedância	.27
	2.6	Medidor de Espessura	.28
	2.7	Sistema de gases	.28
	2.7.	1 Arranjos experimentais - Brasil	.30
2.7.2		2 Arranjo experimental – KUL, Bélgica	.31
	2.8	Sistema eletrônico de medidas – GEM NOSE	.31
	2.9	Cromatografia gasosa por medida de espectrometria de massa	.33
	2.10	Metodologia de análise dos resultados	.35
3	3 RESULTADOS		.37
	3.1	Câmara de testes	.37
	3.2	Sistema eletrônico de medidas	.39
	3.3	Caracterização dos sensores	.44
	3.3.	1 Filmes de POMA	.44
	3.3.	2 Filmes de P3HT	.51
	3.3.	3 Filmes de PEDOT:PSS	.53
	3.3.	4 Filmes de POMA/PPY	.58
	3.3.	5 Filmes de PAni/PEDOT	.60
	3.3.	6 Filmes de POMA-FTC	.61
	3.3.	7 Comparação entre filmes automontados	.62
	3.4	Detecção de analitos	.63

	3.4.1	Caracterização de diferentes analitos em ar	68
	3.4.2	Influência da água sobre os sensores	69
	3.4.3	Análise de etanol e etanol adulterado com água	70
	3.4.4	Influência da vazão de gás portador	72
	3.4.5	Detecção e discriminação de perfumes	73
	3.4.6	Comparação entre as interrogações de resistência elétric	ca e
capac	itância	na detecção de perfumes	74
	3.4.7	Análise de cachaça	82
	3.4.8	Análise de vinhos	91
	3.4.9	Análise de suco de maçã	. 100
	3.4.10	Análise de mel	. 103
4	CONC	LUSÕES	. 107
5	TRAB	ALHOS PUBLICADOS NO PERÍODO DESTA PESQUISA	. 111
6	REFE	RÊNCIAS	. 113

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-1 - Diagrama esquemático de um sensor.	13
Figura 1-2 - Princípios físicos utilizados em narizes eletrônicos (adaptado	da
referência)	14
Figura 1-3 - Paralelo entre o princípio do nariz eletrônico e o sistema olfativo do	ser
humano (adaptado da referência 26)	15
Figura 1-4 - Estrutura química de quatro polímeros condutores.	17
Figura 1-5 - Deposição por spin coating. a) gotejamento da solução b) cobertura te	otal
do substrato c) centrifugação e expulsão do material	21
Figura 1-6 - Sistema autônomo para realização de automontagem (V Company Brasil).	do 23
Figura 2-1 - Fórmulas estruturais dos polímeros usados nos sensores.	24
Figura 2-2 - Esquema de substratos de vidro com eletrodos interdigitados de our	o e
a cobertura do polímero.	26
Figura 2-3 – Máscara dos eletrodos interdigitados usados nesse trabalho.	27
Figura 2-4 - Projeto e execução da tampa de acomodação dos sensores.	29
Figura 2-5 - Projeto da câmara de gases.	29
Figura 2-6 – a)Câmara montada aberta e b)pronta para uso, com os sensores	e a
tampa de acrílico.	30
Figura 2-7 - Esquema do arranjo experimental e representação artística do arra	injo
experimental utilizado no Brasil com o Solartron e a câmara de metal.	31
Figura 2-8 - Configuração do nariz eletrônico usado na KUL, MeBioS	31
Figura 2-9 - Esquema do nariz eletrônico proposto.	32
Figura 2-10 - Diagrama de blocos do sistema eletrônico proposto.	33
Figura 2-11 - SPME-GC-MS utilizado nesse trabalho (MeBioS, KUL)	34
Figura 3-1 - Simulação do fluxo gasoso no interior da câmara com saída centra	l a)
vista isométrica b) vista superior c) vista lateral d) vista frontal	. 38
Figura 3-2 - Simulação do fluxo gasoso no interior da câmara cilíndrica con	n a
incorporação dos sensores.	38
Figura 3-3 - modelo esquemático do sistema eletrônico GEM-NOSE.	.40
Figura 3-4 - Relação entre resistência elétrica de um sensor e a conversão AD p	ara
diferentes resistores de referência.	41

Figura 3-5 - a) Projeto esquemático no software KICAD b) esquema pronto 3D c	;)
camadas para circuito impresso42	2
Figura 3-6 - Placa de circuito impresso confeccionada e montada42	2
Figura 3-7 - Sistema de medidas montado43	3
Figura 3-8 - Arranjo de sensores para ser utilizado juntamente com o sistema de	е
medidas43	3
Figura 3-9 - Tela do software do GEM-Nose44	4
Figura 3-10 - Filme de POMA sobre vidro com eletrodos de ITO44	4
Figura 3-11 - filmes de POMA a 3.000 rpm a) sem filtração b) com filtração4	5
Figura 3-12 - microscopia (30x) de filmes de POMA depositados por spin coating	g
a)1.000 rpm b)3.000 rpm c)5.000 rpm4	6
Figura 3-13 - formação do filme de <i>spin coating</i> em substrato irregular4	7
Figura 3-14 - Corrente em função da tensão aplicada para a) filme de POMA	4
desdopado b)filme de POMA dopado48	8
Figura 3-15 - Resistência elétrica de filmes de POMA (3.000 rpm - pH 1,6) ao longe	0
de 25 dias a) valores absolutos b) média e desvio-padrão4	9
Figura 3-16 - Variação diária da resistência elétrica de filmes de POMA dopado	s
com pH 0,8 a) 1.000 rpm b) 3.000 rpm c) 5.000 rpm50	0
Figura 3-17 – Influência do pH na perda de dopagem em função do tempo5	1
Figura 3-18 - microscopia ótica (50x) de filmes de P3HT depositados por spin	n
<i>coating</i> a) 1.000 rpm b) 3.000 rpm c) 5.000 rpm52	2
Figura 3-19 - microscopia ótica (10x) de filmes de P3HT depositados por spin	n
<i>coating</i> a) 1.000 rpm b) 3.000 rpm c) 5.000 rpm5	3
Figura 3-20 - Corrente em função da tensão aplicada para um filme de P3H	Т
desdopado53	3
Figura 3-21 - filmes de PEDOT:PSS a) 1.000 rpm b) 3.000 rpm54	4
Figura 3-22 - microscopia ótica de filmes de PEDOT:PSS depositados por spin	n
<i>coating</i> 54	4
Figura 3-23 - perfil de tensão em função do tempo utilizada na obtenção das curvas	s
IxV55	5
Figura 3-24 – Curvas corrente por tensão para um filme de PEDOT:PSS ao longo de	е
12 dias após sua deposição5	7

Figura 3-25 - Curvas de corrente por tensão para três filmes de PEDOT:PSS
preparados com uma velocidade de rotação de 1.000 rpm (quarto dia após sua
preparação) 58
Figura 3-26 - Variação da resistência elétrica dos filmes de POMA-PPY em função
do tempo 59
Figura 3-27 - Variação da resistência elétrica dos filmes de PAni-PEDOT em função
do tempo 60
Figura 3-28 - Variação da resistência elétrica dos filmes de POMA-FTC em função
do tempo 61
Figura 3-29 - Espessura média em função do número de bicamadas para três
sistemas automontados62
Figura 3-30 - Resistência elétrica em função do tempo para diferentes filmes
automontados63
Figura 3-31 - Resposta dos filmes ao longo do tempo para nitrogênio e nitrogênio
com metanol a) Resistência elétrica b) Capacitância.
Figura 3-32 - a) Resistência elétrica dos filmes para nitrogênio e nitrogênio com
etanol (3 ciclos) b) Resistência elétrica dos filmes para nitrogênio e nitrogênio
com CK One (3 ciclos)64
Figura 3-33 - Resistência elétrica dos filmes de PEDOT:PSS em vácuo e com
nitrogênio65
Figura 3-34 - Resposta dos sensores de PEDOT:PSS em atmosfera de nitrogênio
com a) metanol b) etanol c) fragrância Kris d) fragrância CK One66
Figura 3-35 - Variação da resistência elétrica para diferentes ciclos de CK One em a)
nitrogênio b) ar 67
Figura 3-36 - Variação da capacitância para diferentes ciclos de CK One em a)
nitrogênio b) ar68
Figura 3-37 – Resposta média dos filmes de 3.000 rpm de PEDOT:PSS a diferentes
analitos em ar69
Figura 3-38 - Resposta da resistência elétrica dos filmes de PEDOT:PSS para uma
atmosfera de ar e ar borbulhado em água 69
Figura 3-39 - Resposta da capacitância dos filmes de PEDOT:PSS para uma
atmosfera de ar e ar borbulhado em água 70
Figura 3-40 - Resistência normalizada dos filmes de PEDOT:PSS em ciclos de ar,
etanol e etanol com água71

Figura 3-41 - Capacitância normalizada dos filmes de PEDOT:PSS em ciclos de ar,
etanol e etanol com água71
Figura 3-42 – Efeito da vazão de ar na resistência elétrica dos sensores de PEDOT:PSS72
Figura 3-43 - Efeito da vazão de ar na capacitância dos sensores de PEDOT:PSS.73
Figura 3-44 – Média das resistências elétricas dos filmes de PEDOT:PSS 1.000 rpm,
3.000 rpm e POMA dopada em função de ciclos de ar e ar com diferentes analitos74
Figura 3-45- Média das capacitâncias dos filmes de PEDOT:PSS 1.000 rpm, 3.000
rpm e POMA dopada em função de ciclos de ar e ar com diferentes analitos74
Figura 3-46 - Respostas elétricas típicas para diferentes sensores submetidos a ar e
ar saturado com o analito75
Figura 3-47 – PCA das medidas de resistência elétrica das fragrâncias e de etanol.
76
Figura 3-48 – PCA das medidas de capacitância das fragrâncias e de etanol76
Figura 3-49 - PCA dos resultados normalizados por KERMANI a partir da a)
resistência b) capacitância das cinco fragrâncias e etanol77
Figura 3-50 - Desempenho da arquitetura MLP usando valores absolutos de
resistência elétrica78
Figura 3-51 – Loading plots normalizados por: normalização padrão a) resistência b)
capacitância; e pela técnica de KERMANI c) resistência d) capacitância80
Figura 3-52 - 25 picos com maior área de pico relativa das cinco diferentes
fragrâncias (os nomes dos compostos encontram-se em inglês para referência ao
banco de dados do NIST)80
Figura 3-53 – PCA das medidas de SPME-GC-MS das cinco fragrâncias81
Figura 3-54 - Resistência elétrica normalizada em função do tempo para diferentes
ciclos de ar e ar borbulhado na cachaça 184
Figura 3-55 - score plot dos dados de resistência elétrica para três diferentes
cachaças a) pura b) adulterada 25% c) adulterada 50%85
Figura 3-56 - score plot dos dados de resistência elétrica para diferentes
concentrações de água (original, 25% e 50%) a) cachaça 1 b) cachaça 2 c)
cachaça 386
Figura 3-57 - score plot dos dados de resistência elétrica para diferentes cachaças e
teores de água87

Figura 3-58 - score plot dos dados de capacitância para diferentes tipos de cachaça
a) pura b) adulterada em 25% c) adulterada em 50% 88
Figura 3-59- score plot dos dados de capacitância para diferentes concentrações de
água a) cachaça 1 b) cachaça 2 c) cachaça 3 89
Figura 3-60 - score plot dos dados de capacitância para diferentes cachaças e
teores de água90
Figura 3-61 - score plot dos dados de capacitância com 3 componentes principais
para diferentes cachaças e teores de água 90
Figura 3-62 - score plot dos dados de capacitância com 3 componentes principais
para diferentes cachaças e teores de água; detalhe das macro-classes verde -
pura; amarela - adulterada 25%; vermelha - adulterada 50%91
Figura 3-63 - Resistência elétrica em função do tempo de diferentes ciclos de ar
seco e ar seco carregando os compostos voláteis do vinho 1 94
Figura 3-64 - Score plot do PCA a partir dos dados do GEM-Nose onde o vinho 1 é
"AOC Chablis Village"; vinho 2: "AOC Chablis 1er cru Les Vaucopains" e vinho 3:
"AOC Chablis grand cru Les Clos" 95
Figura 3-65 Loading plot dos dados do GEM-Nose para o caso dos vinhos 95
Figura 3-66 – Comparação entre os PCAS dos dados do GEM-Nose e dos dados de
GC-MS; onde vinho 1 é "AOC Chablis Village"; vinho 2: "AOC Chablis 1er cru Les
Vaucopains" e vinho 3: "AOC Chablis grand cru Les Clos" 96
Figura 3-67 - Score plot dos dados obtidos pelo GEM-Nose com a) desvios padrões
calculados para a primeira e segunda componentes principais b) visualização
com elipsóide97
Figura 3-68 - Porcentagem de classificações corretas em função do número de
neurônios para os dados obtidos dos vinhos99
Figura 3-69 - Cromatogramas dos sucos de maçã a) suco 1 b) suco 2 c) suco 3_100
Figura 3-70 - Score e loading plot dos dados do GEM-Nose obtidos a partir dos
diferentes sucos de maçã 102
Figura 3-71 - Score plot dos sucos de maçã obtidos a partir da análise dos dados de
cromatografia gasosa102
Figura 3-72 - Porcentagem de classificações corretas em função do número de
neurônios na camada escondida, utilizandos os dados do GEM-Nose obtidos a
partir dos sucos de maçã103
Figura 3-73 - Score plot o loading plot para as amostras do mol

Figura 3-74 - média e desvio-padrão do score plot dos dados obtidos	s a partir do
GEM-Nose para as amostras de mel	105
Figura 3-75 - Porcentagem de classificações corretas em função do	número de
neurônios na camada escondida, utilizandos os dados do GEM-N	ose para os
tipos de mel	106

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1 - Métodos de interrogação elétrica e suas características
Tabela 2-1 - Polímeros utilizados, processo de deposição e síntese25
Tabela 2-2 - Parâmetros de deposição por spin coating.25
Tabela 2-3 - Parâmetros de deposição por automontagem.    26
Tabela 2-4 - Parâmetros utilizados para a cromatografia gasosa
Tabela 3-1 - espessura dos filmes de POMA depositados por <i>spin coating</i> 47
Tabela 3-2 - espessura dos filmes de P3HT obtidos por spin coating51
Tabela 3-3 - espessura dos filmes de PEDOT:PSS obtidos por <i>spin coating</i> 55
Tabela 3-4 - espessura dos filmes de POMA-PPY obtidos por automontagem59
Tabela 3-5 - espessura dos filmes de PAni-PEDOT obtidos por automontagem61
Tabela 3-6 - espessura dos filmes de POMA-FTC obtidos por automontagem61
Tabela 3-7 - Sensores utilizados no "Nariz 1"63
Tabela 3-8 - Sensores utilizados no "Nariz 2"65
Tabela 3-9 - Sensores utilizados no "Nariz 3"73
Tabela 3-10 - Materiais, parâmetros e espessura dos filmes usados no nariz75
Tabela 3-11 - Materiais, parâmetros e espessura dos filmes usados no nariz para
análise da cachaça83
Tabela 3-12 - Parâmetros de deposição dos sensores por spin coating (tempo: 30 s;
concentração 12 mg/ml para POMA e como recebido para PEDOT:PSS)92
Tabela 3-13 - Parâmetros de fabricação dos sensores por LBL (pH 2.7; tempo de
imersão: 3 min; velocidade de imersão e emersão: 180 mm/min)92
Tabela 3-14 - Distância entre classes obtidas a partir do scoreplot dos vinhos (GEM-
Nose)
Tabela 3-15 - Parâmetros de fabricação dos sensores (LBL: pH 2.8; tempo de
imersão: 3 min; velocidade de imersão e emersão: 180 mm/min - Spin coating:
30s)101
Tabela 3-16 - Materiais, parâmetros e espessura dos filmes usados no nariz para

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANN	artificial neural networks ou redes neurais artificiais		
С	capacitância		
DMAC	dimetilacetamida (solvente)		
ETL	electron transport layer ou camada transportadora de elétrons		
ESA	electrostatic self-assembly ou automontagem por atração		
eletrostática			
FTC	ftalocianina de níquel		
GC-MS	Gas chromatography-mass spectrometry ou cromatografia		
	gasosa-espectroscopia de massa		
1	corrente		
ITO	óxido de estanho dopado com índio		
ICP	intrinsic conducting polymer ou polímero condutor intrínseco		
HTL	hole transport laver ou camada transportadora de lacunas		
LEDs	liaht emittina diode ou diodo emissor de luz		
LB	Langmuir-Blodgett		
LBL	laver-by-laver (automontagem)		
MAPA	Ministério da Agricultura. Pecuária e Abastecimento		
MEH-PPV	/ poli[2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno]		
MLP	multilaver perceptron		
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor		
NMP	n-metil pirrolidona (solvente)		
P3HT	poli(3-hexil tiofeno)		
PA	poliacetileno		
PAni	polianilina		
PC1	primeira componente principal		
PC2	segunda componente principal		
PC3	terceira componente principal		
PEDOT: F	PSS poli(3.4-etilenodioxitiofeno) / poli(estireno sulfonado)		
PLEDs	polymer light emitting diodes ou diodos emissores de luz		
· •	poliméricos		
POMA	poli(o-metoxianilina)		
PPY	polipirrol		
PPV	poli(p-fenileno vinileno)		
PVS	poli(vinil sulfato de sódio)		
R	resistência elétrica		
RNA	rede neural artificial		
SPME	solid-phase micro-extraction ou microextração por fase sólida		
V	tensão		
Vpp	tensão pico a pico		

X

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas e especialmente nos últimos anos, grande atenção tem sido dada ao estudo e à aplicação de sensores para a detecção de gases, substâncias voláteis e aromas. Os setores da economia mais interessados nesse tipo de controle são a indústria alimentícia<sup>1,2</sup>, a indústria química, os setores ambientais<sup>3, 4, 5</sup> e a área da saúde<sup>6</sup>.

Em diversas situações, a presença de odores pode ser nociva à saúde humana e animal: hidrocarbonetos aromáticos<sup>7</sup>, ácidos voláteis, inseticidas, poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis<sup>8</sup>, subprodutos de reações químicas industriais, armas químicas<sup>9</sup> e outras substâncias, podem causar câncer, doenças respiratórias e diversos problemas ambientais como a chuva ácida e o efeito estufa. Em muitos países, a emissão desses poluentes é limitada por leis rígidas, mas que nem sempre podem ser devidamente aplicadas devido à dificuldade de sua monitoração.

Nos casos em que os odores são desejáveis, estes são denominados "aromas". Nos perfumes, nos alimentos como chocolates<sup>10,11</sup>, nos vinhos e nos cosméticos, os aromas proporcionam prazer e satisfação. A fim de criar aromas agradáveis, especialistas comparam diferentes combinações e fórmulas a fim de assegurar os melhores aromas exalados por esses produtos. Nessa área de aplicação, sensores de aroma podem auxiliar na reprodutibilidade e na determinação de aromas específicos e complexos, assegurando um melhor controle do produto. Do ponto de vista da importância comercial, somente a indústria de síntese de fragrâncias movimenta anualmente oito bilhões de dólares<sup>12</sup>.

Em ambos os casos descritos, há um imenso interesse no estudo de novos materiais, sensores, técnicas de medição e de análise para a detecção e o controle das diversas substâncias presentes no ar, sem colocar em risco a saúde de seres humanos.

A análise de odores por sistemas eletrônicos tem se mostrado um método complementar aos métodos atuais, os quais envolvem a percepção treinada de poucos especialistas que tem talento especial. Nesse contexto, os sistemas eletrônicos auxiliam na padronização de respostas e controle de qualidade. É

importante ressaltar que o uso desses sistemas não dispensa o uso da reação humana, que ainda dá o veredicto final na seleção da qualidade dos odores.

A detecção de odores por humanos está sujeita a: subjetividade, variabilidades individuais, adaptação e fadiga humana, flutuação mental e física humana, incluindo mudanças de humor, susceptibilidade a afecções diversas e mesmo resfriados comuns, sensibilidade variável com a idade e como já dito anteriormente, riscos de saúde quando expostos a produtos que apresentam toxicidade<sup>13</sup>.

A técnica de cromatografia gasosa, por exemplo, é conhecida por identificar os elementos químicos presentes em um gás com excelente precisão<sup>14</sup>. A aplicação dessa técnica, contudo, resulta em elevado custo, é viável apenas em escala laboratorial, é demorada e necessita de operadores altamente qualificados. Desse modo, a pesquisa em narizes eletrônicos visa a construção de sensores de baixo custo, robustos, rápidos e que possam ser utilizados por pessoas não especializadas.

Apesar dos bons resultados encontrados na literatura utilizando sensores eletrônicos de gases, essa área é relativamente nova. Muitas características e propriedades desses sistemas ainda não foram estudadas. Os esforços para se aproximar do sistema olfativo do ser humano mostram o quão longe esses sensores ainda se encontram. Um bom artigo de revisão de sensores de gases é o artigo publicado por ALBERT et al.<sup>15</sup>.

Segundo FRADEN, o termo *sensor* deve ser distinguido de *transdutor*. Transdutor é um conversor de um tipo de energia em outro, enquanto que, para ele, sensor converte qualquer tipo de energia em energia elétrica (Figura 1-1). Uma definição mais abrangente de sensor é dada a seguir: "sensor é qualquer dispositivo que recebe um sinal ou estímulo e responde a ele de maneira distinta".

12



Figura 1-1 - Diagrama esquemático de um sensor.

De uma maneira geral, todos os sensores podem ser separados entre *ativos* e *passivos*. Sensores passivos são aqueles que fornecem um sinal elétrico ao presenciarem um estímulo, enquanto que os sensores ativos necessitam de um sinal de excitação externo. Nesse caso, a excitação externa é modificada pelo sensor ativo gerando um sinal elétrico, função das características do sensor e do sinal de excitação<sup>16</sup>.

Os sensores de espécies gasosas podem ser divididos em duas grandes categorias, os sensores *seletivos* e os sensores *não-seletivos*. Seletividade é a habilidade de um sensor em responder a apenas um elemento químico ou composto na presença de outros compostos<sup>16</sup>. Assim, sensores não-seletivos podem responder a diversos odores, sendo muito mais assemelhados aos receptores de nosso nariz.

Os sensores não-seletivos, foco desse trabalho, são geralmente organizados em matrizes de sensores e são comumente chamados de narizes eletrônicos. Dessa forma, narizes eletrônicos são sistemas e não sensores individuais.

Os narizes eletrônicos, como prerrogativa básica, não tratam da determinação dos compostos individuais, mas sim de um efeito global proporcionado pela interação das substâncias individuais com os elementos sensores. A esse efeito, para o caso dos sensores de paladar<sup>1</sup>, dá-se o nome de seletividade global.

Pode-se afirmar que o advento do nariz eletrônico aconteceu em 1982, no trabalho de PERSAUD e DODD publicado pela revista Nature<sup>17</sup>. Nesse trabalho, os pesquisadores mostraram a resposta de um nariz eletrônico a diferentes odores, baseado nos mesmos princípios encontrados no correspondente natural dos mamíferos.

Desde então, diversos estudos surgiram nessa área. A Figura 1-2, extraída do trabalho de JAMES et al.<sup>18</sup>, apresenta os diversos princípios utilizados para a fabricação de narizes eletrônicos. Dentre essas técnicas, os sensores eletroquímicos se destacam pela sua natureza de transdução.

Outra classificação encontrada é a de narizes eletrônicos "quentes" e "frios" <sup>19</sup>. Isso porque os sensores MOS assim como outros tipos de sensores, funcionam em temperaturas elevadas (para que ocorra a dissociação dos compostos e conseqüente detecção). Já os poliméricos pertencem à classe dos sensores frios, já que sua detecção ocorre em temperatura ambiente.



Figura 1-2 - Princípios físicos utilizados em narizes eletrônicos (adaptado da referência<sup>18</sup>).

Em 2001, DOLEMAN e LEWIS fizeram uma comparação quantitativa entre o olfato dos mamíferos (seres humanos e símios) e um nariz eletrônico<sup>20</sup>, mostrando que eles apresentam respostas similares. Em alguns casos, a resposta do nariz eletrônico é até superior. Por outro lado, nenhum nariz eletrônico consegue detectar todos os odores que os mamíferos conseguem.

Segundo BOSSET<sup>2</sup>, o processo de detecção dos odores pelos mamíferos, começa com a aspiração do ar pelas narinas. Os componentes voláteis chegam até o epitélio olfativo (uma área de aproximadamente 5 cm<sup>2</sup>), onde as espécies gasosas interagem com os receptores quimiossensíveis, os neurônios detectores de olfato.

Tais interações produzem estímulos elétricos que são transmitidos ao cérebro (Figura 1-3). Segundo algumas teorias a respeito da detecção do odor pelos seres humanos, o nariz apresenta diversos neurônios detectores de olfato e cada um deles responde de maneira diferente às moléculas de odores<sup>12</sup>, mas muitos respondem a uma grande gama de substâncias. A combinação de todos esses neurônios forma um mapa que representa um determinado odor. Comparado à língua, o nariz é muito mais seletivo e complexo. Enquanto nossa língua distingue cinco sabores básicos diferentes, o nosso nariz consegue distinguir milhares de odores.

A língua eletrônica, semelhante ao nariz eletrônico é bem estudada no Brasil e já gerou patentes nacionais e internacionais<sup>21</sup>.





No avanço dos narizes eletrônicos, GUADARRAMA et al. mostraram a possibilidade de discriminar entre diferentes tipos de azeites<sup>22</sup>, utilizando para isso um nariz eletrônico polimérico. Mais tarde, GUADARRAMA apresentou um nariz eletrônico não só capaz de distinguir as qualidades dos azeites (extra virgem, virgem, etc.) como também os tipos de oliveiras e as origens geográficas de cada um<sup>23</sup>.

Na identificação e análise de vinhos, outra grande aplicação dos narizes eletrônicos, PENZA E CASSANO<sup>24,25</sup> forneceram valiosas contribuições, associando

uma matriz sensora MOS com redes neurais artificiais (RNA). Utilizando essa técnica aliada à análise de componentes principais (PCA), os dois pesquisadores conseguiram classificar corretamente 93% dos vinhos por eles testados. PINHEIRO et al.<sup>26</sup> investigaram a produção do aroma do vinho durante o processo de fermentação, utilizando para isso, um nariz eletrônico comercial (Aromascan, da Osmetech inc.). Porém, nesse trabalho, eles mostraram que o efeito do etanol sobre os outros aromas interferia drasticamente na resposta dos sensores. Fazendo um pré-tratamento dos dados, eles conseguiram minimizar esse efeito.

Em 2003, NEGRI et al.<sup>27</sup> desenvolveram um nariz eletrônico voltado para a discriminação de fragrâncias em perfumes. Nesse trabalho, eles utilizaram sensores MOS e analisaram os resultados por PCA e por redes neurais artificiais. É interessante ressaltar que eles utilizaram cromatografia gasosa e especialistas (painelistas) para a comparação e a validação dos resultados. Tal trabalho mostra a importância dos narizes eletrônicos para essa área e sua eficiência para a detecção de compostos pouco concentrados.

### 1.1 Os polímeros semicondutores como sensores de gases

Pelos seus extensivos trabalhos e pela descoberta dos polímeros semicondutores, HEEGER<sup>28</sup>, MCDIARMID<sup>29</sup> e SHIRAKAWA<sup>30</sup> ganharam o prêmio Nobel em química no ano de 2000. Ao estudar o *trans*-poliacetileno (Figura 1-4), esses pesquisadores descobriram que uma classe dos polímeros poderia não só se tornar condutiva, como poderiam também ser dopada/desdopada. Normalmente nomeiam-se esses polímeros de "condutores" ou "condutivos", mas pela sua banda de energia, eles são na verdade, materiais semicondutores, podendo ser isolantes ou condutores ao doparmos esses materiais.

Há diversos polímeros que podem ser semicondutores, de um modo geral, os polímeros conjugados. A adição de grupos laterais, formação de blendas e copolímeros permite criar uma infinidade de sistemas com propriedades únicas e controladas.

Na área do nariz eletrônico, os polímeros condutivos bastante utilizados são o politiofeno e seus derivados, a polianilina e seus derivados e o polipirrol e seus derivados (Figura 1-4).



Figura 1-4 - Estrutura química de quatro polímeros condutores.

A crescente utilização de polímeros condutivos deve-se ao seu relativo baixo custo, facilidade de fabricação, operação em temperatura ambiente e boas respostas apresentadas na literatura<sup>1,3,5,7,18,31,22,26,41,42</sup>.

ADHIKARI e MAJUMDAR apresentaram em 2004 um artigo de revisão<sup>31</sup> mostrando os principais tipos de sensores feitos à base de polímeros. Segundo os autores, tanto os polímeros condutivos intrínsecos (eles próprios conduzem eletricidade) e os extrínsecos (um segundo elemento nele presente conduz a eletricidade, como exemplo – compósitos poliméricos com negro de fumo<sup>32</sup>), podem ser utilizados para diversas aplicações sensoriais, como detecção de gases, de álcoois, drogas, herbicidas, estimulantes, umidade, odores, paladares e enzimas.

Além das polianilinas, dos polipirróis e dos politiofenos, os polímeros isolantes misturados ao negro de fumo<sup>33</sup> também se destacam como sensores. Como acontece com os polímeros condutores, quando a resistência elétrica é a característica utilizada, eles também apresentam problemas de ruído elétrico<sup>34</sup>.

GUADARRAMA<sup>35</sup> et al. conseguiram discriminar vinhos utilizando polianilina (PAni), polipirrol (PPY) e poli(3-metiltiofeno) (P3MT) em uma matriz sensora. O nariz eletrônico comercial da Osmetech<sup>36</sup>, Aromascan, utiliza 42 sensores poliméricos feitos também à base desses três polímeros.

A polianilina é um polímero condutivo muito versátil, sendo aplicado em diversas áreas da eletrônica tanto em sensores, como em *displays* e transistores<sup>37</sup>. Já foi demonstrada a possibilidade de sua utilização na área médica como detector de glicose, uréia e triglicérides presentes no sangue<sup>38</sup>. TIMMER e OLTHUIS apresentaram um artigo de revisão sobre sensores de amônia, destacando a PAni como um dos melhores polímeros condutores para tal aplicação <sup>39</sup>. RIUL Jr. et al.<sup>40</sup> foram os primeiros pesquisadores a apresentar um sensor de paladar feito com polímeros condutivos. A PAni estava entre os polímeros utilizados como camadas sensoras. Para a construção de narizes eletrônicos, SUBRAMANIAN utilizou apenas a PAni para detectar diferentes solventes orgânicos<sup>41</sup>.

O polipirrol é utilizado como elemento sensor em diversos narizes eletrônicos <sup>7,42</sup>. Dentre os efeitos que um analito gasoso provoca no polipirrol, as mudanças de cor, massa, função trabalho e condutividade elétrica são as mais importantes<sup>43</sup>. Para o caso dos sensores eletroquímicos, a mudança na condutividade é o parâmetro mais importante a ser avaliado. Aqui no Brasil, MELO et al. desenvolvem narizes eletrônicos utilizando o polipirrol como elemento sensor<sup>44,45,46</sup>.

Os derivados do politiofeno, como o poli(3-metiltiofeno)<sup>47</sup> e o poly(alkoxibitiofeno)<sup>48</sup>, vêm sendo usados na fabricação de narizes eletrônicos. Como reportado por GALLAZZI<sup>48</sup>, esse polímero apresenta a vantagem de ser mais estável no estado condutivo e por ter menor potencial de oxidação.

Cada um dos polímeros pode ser dopado diferentemente (tipos de dopantes ou concentrações diferentes) fornecendo uma vasta gama de possibilidades e combinações de sensores. Como exemplo, podemos citar a dopagem da polianilina e de seus derivados por meio de ácidos, a qual já foi descrita em diversos trabalhos<sup>29,49,50,51</sup>. A essa dopagem, costuma-se denominar protonação. Dentre os ácidos mais utilizados para esse fim, o ácido clorídrico (HCI) se destaca, devido ao seu relativo poder de oxidação das cadeias e facilidade de uso.

Há muitas propriedades que se alteram nos polímeros, quando em presença de outros compostos e odores. A fim de construir um nariz eletrônico, nesse trabalho, utilizamos a variação da resistência elétrica como o parâmetro a ser analisado<sup>52</sup>.

Existem diversos sistemas desenvolvidos para as áreas alimentícias, estéticas e ambientais, porém, ainda não há sistemas baratos, simples de utilizar e que sejam reprodutivos. A utilização de métodos computacionais e estatísticos de análise de resultados é outro grande tema na busca de narizes eletrônicos eficazes. O estudo sistemático e comparativo de diferentes técnicas permite que as principais qualidades e os principais defeitos sejam destacados e o sistema final seja melhorado.

### 1.2 Técnicas de interrogação

Como visto anteriormente, segundo FRADEN, um sensor é um conversor de um tipo qualquer de energia em energia elétrica. Dessa maneira, os sensores de gases descritos anteriormente precisam ser interrogados pelo sistema de medição, fornecendo a resposta elétrica em função do estímulo. Essa interrogação elétrica geralmente significa a medida da resistência elétrica, capacitância, indutância ou de uma maneira mais geral, da impedância do material ativo.

Trabalhos como de RIUL jr et al.<sup>40</sup> utilizam a capacitância como meio de interrogação, enquanto que MELO et al.<sup>44</sup> e ANDREWS<sup>52</sup> interrogam seus sensores através da medida de resistência elétrica.

A Tabela 1-1 ilustra uma relação dos métodos mais comuns de interrogação elétrica, suas características e alguns trabalhos que utilizaram tais técnicas.

Características	Trabalhos
Efeito intrínseco do material	53
Simplicidade	24, 25, 44, 52
Redução de ruído	40, 54, 55, 56
Combinação de efeitos AC/DC	57, 58
Sensores passivos	59, 60
	Características Efeito intrínseco do material Simplicidade Redução de ruído Combinação de efeitos AC/DC Sensores passivos

Tabela 1-1 - Métodos de interrogação elétrica e suas características.

A resistividade é medida geralmente utilizando a técnica de Van der Pauw<sup>61</sup> ou simplesmente o conhecido método de quatro pontas<sup>53</sup>. A vantagem dessa técnica está na redução da influência das dimensões do dispositivo. Por outro lado, são necessários quatro contatos por amostra e realizar medidas de aplicação de corrente ou tensão e medição da outra grandeza correlata.

A impedância elétrica de um material é medida através da aplicação de uma tensão senoidal de freqüência conhecida ao material e medição da corrente elétrica, determinando a variação de amplitude e fase. Com o módulo e a fase do sinal de saída é possível determinar a impedância elétrica desse sistema. Para a caracterização completa de impedância varre-se o espectro de freqüências do sinal aplicado, o que necessita de um aparato experimental sensível, robusto, complexo e caro. Do módulo e da fase do sinal obtido é possível extrair a capacitância e a resistência elétrica do material. Para medidas de capacitância, porém, geralmente é fixada uma freqüência específica e realizada a excitação/medição sobre o material. Portanto, a medida de capacitância é mais simples do que a medida de impedância, apesar das duas serem basicamente a mesma.

Por sua vez, a resistência elétrica do material ou sensor é a sua resposta a aplicação de uma tensão contínua (DC). Dentre todas as técnicas elétricas de interrogação descritas, a que utiliza a resistência elétrica é a de mais simples implementação. Nesse tipo de medida, é comum a utilização de pontes para

aumentar a precisão como a de Wheatstone (apud FRADEN<sup>16</sup>) ou o *loop* de Anderson<sup>62,63</sup>.

Outras técnicas de interrogação elétricas são o uso de componentes eletrônicos como diodos e transistores onde seu material está sujeito a interação com alguma grandeza física. Um diodo possui sua função de transferência relacionada com a temperatura, assim, é possível construir um sensor de temperatura com um diodo convencional. No caso de sensores de gás é comum vermos os CHEMFets<sup>15</sup> ou transistores de efeito de campo com material do canal sujeito a diferentes analitos<sup>64</sup>.

### 1.3 Técnicas de fabricação

Dentre as características que fazem os polímeros condutores serem tão atraentes para a aplicação em pauta, a sua relativa facilidade de processamento se destaca. Em outras palavras, os polímeros condutores podem ser depositados por várias técnicas diferentes que têm a simplicidade como característica comum.

A técnica de *spin coating* é muito utilizada para se depositar uma fina camada uniforme sobre substratos planos. Dentre suas aplicações encontram-se a deposição de fotoresistes sobre lâminas de silício, a cobertura de telas de televisão coloridas, a deposição de filmes finos poliméricos e de semicondutores ultrafinos<sup>65</sup>.

Esse processo de deposição pode ser dividido em quatro etapas, sendo elas: o gotejamento da solução (a e b), a aceleração do substrato(c), a desaceleração e a evaporação do solvente (Figura 1-5).



Figura 1-5 - Deposição por *spin coating*. a) gotejamento da solução b) cobertura total do substrato c) centrifugação e expulsão do material.

Os parâmetros mais importantes nessa técnica são a concentração da solução polimérica, a velocidade de rotação, o tempo de rotação, o polímero e o tipo de substrato.

De uma forma geral, a espessura final de um filme obtido por *spin coating* pode ser descrita pela equação:

$$h = k \cdot f^n \tag{1}$$

sendo, k é uma constante que envolve os materiais e f a velocidade de rotação. Um parâmetro muito estudado empiricamente é a potência associada (n) à velocidade de rotação (f).

LIMA<sup>66, 67</sup>, ao tentar aperfeiçoar o processo de *spin coating* por redes neurais artificiais, mostrou que o comportamento dos polímeros condutores nesse tipo de deposição apresenta contradições com o consenso geral, com um coeficiente *n* variável com a concentração da solução. CHANG<sup>68</sup> et al. encontraram para outro polímero conjugado e condutor, o MEH-PPV, um coeficiente *n* que não dependia da concentração. LIMA mostrou para o caso de POMA, um coeficiente variando de - 0,21 (5 mg/ml) até -0,40 (25 mg/ml). Os valores encontrados eram menores do que

para as poliimidas (-0,4 a -1,3) de SUKANEK<sup>93</sup>, mas parecidos com o dos polímeros conjugados obtidos por CHANG (-0,37 a -0,49) e CHO<sup>69</sup> (-0,34).

Outra técnica muito utilizada para a deposição de polímeros condutores é a técnica conhecida como *layer-by-layer* (LbL) ou automontagem. Nessa técnica duas ou mais soluções iônicas são preparadas e através da imersão alternada do substrato nas diferentes soluções, ocorre a formação de um filme fino<sup>70, 71, 72, 73, 74</sup>.

O processo de adsorção nessa técnica foi inicialmente proposto por DECHER et al.<sup>75,76</sup>. Na adsorção química são formadas ligações covalentes enquanto que nessa técnica a adsorção se dá através de forças eletrostáticas entre os grupos iônicos encontrados nos polímeros. O grau de adsorção por essa técnica é fortemente dependente da densidade de cargas, influenciando no crescimento do filme e em suas propriedades finais<sup>77</sup>.

LASCHEWSKY et al.<sup>78</sup> propuseram um modelo para explicar o crescimento dos filmes. Nesse modelo o crescimento do filme é governado por três mecanismos distintos sendo eles a adsorção do polieletrólito, a difusão do polieletrólito nas camadas já depositadas e a complexação dos polieletrólitos difundidos. Esse modelo indica a ocorrência de interpenetração de uma camada na camada adjacente. Com isso, filmes com poucas camadas apresentam propriedades de difícil reprodutibilidade.

Os principais parâmetros dessa técnica são: as soluções poliméricas (polímero e solvente), número de ciclos executados, tempo de imersão, velocidade de imersão/emersão, ordem dos ciclos, processo de secagem e limpeza entre soluções.

Geralmente, essa técnica é executada manualmente o que acarreta em falta de repetibilidade e reprodutibilidade. A fim de minimizar esses problemas, BRAGA et al.<sup>79</sup> propuseram o uso de um equipamento autônomo eletromecânico (Figura 1-6) para execução desse processo. Segundo eles, a secagem com fluxo de nitrogênio não melhora significativamente a qualidade dos filmes e a etapa de lavagem é essencial para a boa formação dos filmes, por eles estudados<sup>80</sup>.



Figura 1-6 - Sistema autônomo para realização de automontagem (V Company do Brasil).

Uma terceira técnica muito utilizada na confecção de sensores com polímeros é a chamada eletrodeposição<sup>13,15,31,42,46</sup>. Os sensores fabricados segundo esse procedimento são geralmente referenciados como sensores eletroquímicos. Nessa técnica, utiliza-se uma célula eletroquímica (comumente composta por um eletrodo de referência, um contra-eletrodo, o eletrodo de trabalho e a solução de trabalho) e um potenciostato, aparelho responsável por aplicar o potencial elétrico sobre os eletrodos. Mantendo o potencial constante ou, variando-o, é possível gerar reações eletroquímicas na solução de trabalho.

Para a confecção dos sensores são utilizados substratos com eletrodos prédepositados em sua superfície, que são mergulhados em uma solução com o monômero do polímero e então, através da aplicação de potenciais elétricos ocorre a deposição e formação do filme sobre o mesmo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo aborda os materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho.

## 2.1 Polímeros

Como já visto no capítulo 1, os principais polímeros condutores utilizados como elemento ativo de sensores são os polímeros da classe das polianilinas, politiofenos e polipirróis. Nesse trabalho, os materiais utilizados encontram-se na representados na Figura 2-1 e na Tabela 2-1. Alguns polímeros foram adquiridos comercialmente, como o caso do Polipirrol e PEDOT:PSS enquanto que a PAni, POMA e P3HT foram sintetizados por pesquisadores de laboratórios com os quais mantemos colaboração. Esse último, o P3HT, segundo procedimento e realização descritos por GONÇALVES e BALOGH<sup>81</sup>.







Polipirrol - PPy

Polianilina - PANI



Poli(o-metoxianilina) - POMA



 $( S^{C_6H_{13}})$ 

Poli(3-hexiltiofeno)-P3HT



Politiofeno-PTh



Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-PEDOT

Ftalocianina tetrasulfonada de níquel-Ni-TS-Pc

Poli(estireno sulfonato de sódio)-PSS

Figura 2-1 - Fórmulas estruturais dos polímeros usados nos sensores.
Polímeros	Fórmula química	Solvente	Deposição	Fabricante
PAni/Polipirrol	$(C_6H_7N)_x / (C_4H_5N)_x$	Água (DMAC)	automontagem	IMMP /comercial
POMA	(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ON) <sub>x</sub>	Clorofórmio	Spin coating	IMMP
PEDOT:PSS	$(C_8H_8O_3S)_x \cdot {}_x(C_6H_6O_2S)_x$	Água	Spin coating	Comercial Baytron
P3HT	(C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> S) <sub>x</sub>	Clorofórmio	Spin coating	IMMP (IFSC)
POMA/PEDOT	(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ON) <sub>x</sub> / (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S) <sub>x</sub> + <sub>x</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>x</sub>	Água	automontagem	IMMP /Comercial
PAni/FT-niquel	(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N) <sub>x</sub> / C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> Ni	Água	automontagem	IMMP /Comercial
PAni/PEDOT	(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N) <sub>x</sub> / (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S) <sub>x</sub> + <sub>x</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>x</sub>	Água	automontagem	IMMP /Comercial
POMA/PPY	$(C_7H_7ON)_x / (C_4H_5N)_x$	Água	automontagem	IMMP /Comercial

Tabela 2-1 - Polímeros utilizados, processo de deposição e síntese.

Todos os polímeros permanecem armazenados em dessecador (sílica gel) e deixados fora da luz ambiente para evitar uma possível degradação.

## 2.2 Deposição dos filmes

Os filmes de POMA, PEDOT:PSS e P3HT foram depositados em uma centrifugadora (*spinner*) da *Specialty Coating Systems, inc*, modelo P6204. As amostras de POMA e P3HT são sempre depositadas no mesmo dia em que as soluções são preparadas a fim de evitar a mudança da concentração da solução devido à volatilidade do solvente utilizado (clorofórmio) e conseqüente modificação da concentração. Já o PEDOT:PSS é depositado sem diluição, por recomendação do fabricante. Os filmes de PEDOT:PSS passam por um processo de aquecimento após sua deposição. Essa etapa foi realizada em uma estufa a 100 °C por 30 minutos. As soluções de POMA foram utilizadas com e sem filtragem após um período de agitação de 6 horas. Os parâmetros de deposição encontram-se na Tabela 2-2.

#### Tabela 2-2 - Parâmetros de deposição por spin coating.

	РОМА	P3HT	PEDOT:PSS
Solvente	clorofórmio	clorofórmio	água
Tempo de rotação (s)	30	30	30
Concentração da solução (mg/ml)	12	7,5	utilizado como fornecido
			pelo fabricante
Velocidade de rotação (10 <sup>3</sup> rpm)	1, 3 e 5	1,3e5	1, 2 e 3

## 2.2.1 Dopagem dos filmes de POMA

Os filmes de POMA, depois de preparados encontravam-se desdopados. Alguns desses filmes foram dopados em solução de HCI por 10 minutos, em soluções com pH 0,8 e 1,6. Depois de dopados os filmes eram secos com fluxo de nitrogênio e armazenados em ambiente fechado (~23°C).

## 2.3 Deposição por automontagem

Os parâmetros usados para a deposição dos filmes foram, água deionizada, três minutos de imersão em cada solução, velocidade de subida e descida de 180 mm/min e demais parâmetros conforme indicado na tabela abaixo (Tabela 2-3). Depositou-se 10, 15 e 20 bicamadas dos sistemas indicados abaixo.

	POMA/ PEDOT	POMA /PPY	PANI/ PEDOT	PANI/ FTNi	POMA/ FTNi
Velocidade de emersão (mm/min)	180	180	180	180	180
Velocidade de imersão (mm/min)	180	180	180	180	180
Tempo imerso (min)	3/3	3/4	3/3	3/4	3/4
Concentração da solução (mg/ml)	0,15/como fornecida	7,5/19	0,15/ como fornecida	0,15/0,3	0,15/0,3
рН	2,7/2,7	2,7/2,7	2,7/2,7	2,7/2,7	2,7/2,7
Tempo de secagem (s)	60	60	60	60	60
Velocidade de agitação (limpeza)	80%	80%	80%	80%	80%

Tabela 2-3 - Parâmetros de deposição por automontagem.

## 2.4 Eletrodos

Para a realização das medidas elétricas são necessários no mínimo dois pontos para aplicação de potencial elétrico. Assim, costuma-se utilizar microeletrodos interdigitados (Figura 2-3) que entre outras vantagens, possibilitam uma padronização na medida elétrica (minimização da influência das dimensões).



Figura 2-2 – Esquema de substratos de vidro com eletrodos interdigitados de ouro e a cobertura do polímero.

Em nosso trabalho utilizamos microeletrodos de ITO devido à facilidade de reutilização (não são descartáveis). Além disso, conforme apresentado por SANTOS et al<sup>82</sup>, filmes muito finos sobre eletrodos de ouro podem sofrer influência da camada de cromo sobre o ouro, conduzindo a respostas equivocadas das propriedades elétricas dos materiais.

As dimensões escolhidas para a preparação dos microeletrodos foram baseadas em um trabalho publicado por WIZIACK et al.<sup>54</sup>.



Figura 2-3 – Máscara dos eletrodos interdigitados usados nesse trabalho.

### 2.5 Medidor de Impedância

Para caracterizar eletricamente os filmes/sensores foram utilizados dois sistemas diferentes, o sistema eletrônico desenvolvido neste trabalho e um analisador de impedância Solartron Impedance Analyzer SI-1260, juntamente com o multiplexador desenvolvido pela Escola Politécnica – USP em parceria com a EMBRAPA. Esse último sistema permite a multiplexação de até 10 sensores, selecionando o sensor a ser interrogado, aplicando uma forma de onda senoidal com amplitude e freqüência desejadas. O próprio *software* de aquisição permite selecionar como formato de saída, a resistência e capacitância ou o módulo e fase do sinal.

O intuito de utilizar esse sistema é garantir uma análise confiável dos sensores para permitir um estudo comparativo com o sistema eletrônico em desenvolvimento.

O *sourcemeter* 2120-C da *Keithley Instruments* foi utilizado para levantamento de curvas de corrente por tensão (IxV) dos filmes.

## 2.6 Medidor de Espessura

A espessura dos filmes foi medida utilizando um perfilometro Alpha Step 500 da *Tencor Instruments*. Através da remoção seletiva de material (através de um risco com o auxilio de um bisturi) para criar degraus na amostra foram realizadas cinco medidas em pontos distintos, sendo a espessura considerada como a média delas.

## 2.7 Sistema de gases

O sistema de gases é composto por uma bomba/compressor, linha de nitrogênio, rotâmetro e câmara de análises. A câmara foi desenvolvida durante esse trabalho com o intuito de criar um ambiente de volume controlado e de fluxo gasoso distribuído para caracterização dos sensores.

Para realizar amostragem de gases, existem duas principais técnicas, conhecidas como Análise de *headspace* estático (do inglês "static headspace analysis" - SHA) e análise por injeção de fluxo (do inglês "flow injection analysis" - FIA)<sup>83</sup>.

A análise por *headspace* estático é mais simples, de baixo custo e amplamente empregada em narizes eletrônicos. Consiste em acondicionar a amostra em uma câmara fechada e aguardar até a formação e saturação do *headspace*, onde as concentrações de analitos entram em equilíbrio. Na seqüência uma amostra do *headspace* é retirada e colocada em contato com os sensores.

A técnica FIA consiste em realizar a amostragem de maneira dinâmica, geralmente por meios automatizados. Inicia-se com a injeção de um gás de fundo, sendo constantemente introduzido na câmara enquanto que o analito é adicionado a esse gás de fundo, em um determinado momento e carregado ao interior da câmara.

Conforme descrito por ANDRADE et al.<sup>84</sup>, as dimensões das câmaras de análise de gases podem acarretar problemas no estudo de sensores e matrizes sensoras, tais como dificuldade de desorção para volumes muito grandes (>20 litros), dificuldade de manuseio e entradas sem mistura de gases. Um trabalho interessante sobre confecção de câmaras para análise de gases é o de CAVANAUGH<sup>85</sup>, que descreve problemas relativos ao uso de *teflon* por apresentar

microporos e incorporação de moléculas, além da influência da posição dos sensores em relação à entrada de gases.

O sistema desenvolvido consiste de cinco entradas de gases e uma saída central. O sistema é cilíndrico, feito de aço inoxidável e possui um volume total de 2,15 litros.

Na tampa do sistema, acomodam-se os sensores em uma placa especialmente confeccionada, podendo ser acondicionados até 24 sensores simultaneamente (Figura 2-4).



Figura 2-4 - Projeto e execução da tampa de acomodação dos sensores.

A vedação da tampa é feita com parafusos de rosca e um anel de borracha (*O-Ring*).



Figura 2-5 - Projeto da câmara de gases.

O projeto da câmara de gases é apresentado na Figura 2-5 enquanto as Figura 2-6 a e 2-5b apresentam sua forma final, com as entradas independentes de gases e a tampa com os sensores em posição de medida.



Figura 2-6 – a)Câmara montada aberta e b)pronta para uso, com os sensores e a tampa de acrílico.

#### 2.7.1 Arranjos experimentais - Brasil

Três arranjos experimentais, dois montados no Grupo GEM da Escola Politécnica, no Brasil e um montado quando da realização de um estágio de pesquisa na Katholiek Universiteit Leuven, Bélgica, foram concebidos para obtenção das respostas dos sensores em presença dos diferentes analitos.

O primeiro arranjo experimental (Arranjo 1) consiste na câmara cilíndrica de metal para gases(descrito no item anterior), um medidor de impedância Solartron SI 1260, o sistema multiplexador e o software para obtenção de dados, ambos desenvolvidos pela EMBRAPA em conjunto com o Grupo GEM da Escola Politécnica USP (Figura 2-7).

O segundo arranjo utilizado (arranjo 2) consiste na câmara de gases cilíndrica de metal, o sistema de aquisição de dados desenvolvido nesse trabalho (GEM-Nose), um *notebook* e o *software* específico para obtenção de dados e análise, desenvolvido durante nossa pesquisa.

A umidade do ar manteve-se entre 35 e 40% em todos os experimentos, medidos com um higrômetro digital.



Figura 2-7 – Esquema do arranjo experimental e representação artística do arranjo experimental utilizado no Brasil com o Solartron e a câmara de metal.

## 2.7.2 Arranjo experimental – KUL, Bélgica

Devido a dificuldade de transporte da câmara metálica para a Bélgica, optouse por utilizar uma câmara de vidro utilizada pelo grupo Mechatronica, Biostatistiek en Sensoren (MeBioS), KUL, em todas suas análises. Foram inseridos em seu interior, os sensores e construído um sistema de válvulas de entrada e saída de gases. Além da câmara cilíndrica de vidro, foi utilizado o GEM-Nose para aquisição dos dados, um *notebook* e o software específico do GEM-Nose, desenvolvido nesse trabalho (Figura 2-8) (arranjo KUL, MeBioS, Bélgica).

Notebook com software específico



Nariz eletrônico GEM-Nose

Câmara cilíndrica de vidro com os sensores

Figura 2-8 - Configuração do nariz eletrônico usado na KUL, MeBioS.

#### 2.8 Sistema eletrônico de medidas – GEM NOSE

O esquema do nariz eletrônico proposto é o visto na Figura 2-9. Consiste em um sistema eletrônico de interrogação e transmissão de dados (GEM-Nose), o qual interroga uma série de sensores e transmite essas informações para um computador pessoal. Através de um software específico desenvolvido nesse trabalho, os dados são analisados permitindo identificar odores semelhantes.



Figura 2-9 - Esquema do nariz eletrônico proposto.

O projeto desse sistema eletrônico deve possuir as seguintes características:

- Ser portátil
- Realizar detecção de baixo custo
- Fornecer uma resposta rápida
- Permitir a troca dos sensores de maneira simples

A Figura 2-10 mostra o diagrama lógico do sistema proposto, com a utilização de um microcontrolador, o computador pessoal, um sistema de multiplexação e um conversor analógico-digital para caracterização dos sensores.



Figura 2-10 - Diagrama de blocos do sistema eletrônico proposto.

Construiu-se um arranjo de sensores compacto para a inserção dos sensores e conseqüente proteção contra possíveis choques mecânicos.

### 2.9 Cromatografia gasosa por medida de espectrometria de massa

Com o intuito de comparar os resultados obtidos pelo nariz eletrônico, foram realizadas medidas de cromatografia gasosa por medida de espectrometria de massa no laboratório do MeBioS. A cromatografia gasosa permite separar com grande precisão todos os compostos voláteis presentes nas substâncias, como perfumes, bebidas e alimentos. Após sua separação através do uso de uma coluna cromatográfica, os compostos e suas frações são identificados por um espectrômetro de massa e então, comparados a um banco de dados como o do NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Através da interpretação dos cromatogramas para se determinar as substâncias presentes no analito, obtém-se a concentração de cada substância (área sob as curvas do cromatograma) tornando possível determinar quais compostos voláteis compõem um analito específico.

As amostras analisadas por cromatografia gasosa, com exceção das fragrâncias de perfumes, foram transferidas para frascos de vidro de 20 mL e selados usando tampas *crimp-top* com septo de TFE/silicone. Em seguida, essas

amostras foram rapidamente congeladas em nitrogênio líquido e então, armazenadas em um freezer (-80ºC) até seu uso.



Figura 2-11 - SPME-GC-MS utilizado nesse trabalho (MeBioS, KUL)

A técnica utilizada para obtenção dos compostos voláteis foi a microextração por fase sólida (do inglês "*solid phase microextraction*" – SPME), onde um material poroso entra em contato com os compostos voláteis, carregando-os para o sistema de injeção na coluna cromatográfica. Antes da microextração por fase sólida, as amostras congeladas foram descongeladas em um banho de água por 15 minutos (35°C). Em seguida ao descongelamento, o *headspace* das amostras foi limpo com fluxo de nitrogênio por um minuto e logo após, fechado e incubado.

O procedimento experimental consiste em separar uma alíquota (geralmente de 10 microlitros) e colocá-la dentro de um frasco de 20 mL, o qual é imediatamente selado com vedação de TFE/silicone. Esse frasco é colocado na incubadora (bloco vermelho da Figura 2-10), que é mantida a uma temperatura constante (Tabela 2-4). Após um determinado tempo (trinta minutos) de incubação (geração do *headspace*), uma fibra de SPME (PDMS-DVB, 65 μm) é exposta por alguns minutos (Tabela 2-4) ao *headspace* formado, incorporando os compostos voláteis à sua superfície e seu interior. Na seqüência, o dispositivo de amostragem move automaticamente a fibra para a porta de injeção, onde é realizada a desorção dos compostos voláteis a uma temperatura elevada(Tabela 2-4), por 3 minutos. A operação de cromatografia é realizada em uma coluna capilar Optima-5-MS (5% difenil/ 95% dimetil polisiloxano; 30m x 0,25mm x 0,25μm). No procedimento adotado, realiza-se a injeção no modo de separação ou *splitless* (Tabela 2-4) enquanto que o hélio é usado como gás de arraste na coluna (1,2 mL/min).

Para ocorrer a separação, um perfil de temperatura é executado no sistema, acelerando a separação dos compostos. Em nossas medições foi utilizado um perfil com alguns minutos iniciais a uma temperatura constante e próxima de 30°C (Tabela 2-4), seguido de uma primeira rampa de aquecimento, precedendo uma segunda rampa com taxa maior até uma temperatura final (Tabela 2-4). Na temperatura final, o sistema permanece por mais cinco minutos. O espectro de massa é registrado em uma determinada faixa de massas com velocidade de varredura da ordem de 4 varreduras/s e energia de ionização de 70 eV. Os dados espectrais da cromatografia são monitorados com o software *Chemstation* da *Agilent Tech*. Ao final, os dados obtidos são comparados com o banco de dados do NIST (NIST98, Version 2.0, USA) ou outros padrões rastreados.

O cromatógrafo utilizado foi um *Agilent* 6890 equipado com um dispositivo de amostragem (MPS2, *Gerstel Multipurpose sampler*) e um sistema de detecção seletiva de massa *Agilent* 5973.

Analito	T <sub>incub</sub> / tempo	Modo injeção	T <sub>inicial</sub> / tempo	Rampa1 T/ taxa	Rampa2 T/ taxa	T <sub>final</sub> / tempo	Faixa dos espectros
	⁰C/min	razão	⁰C-min	ºC - ºC/min	ºC - ºC/min	⁰C/min	m/z
Perfumes	30 - 5	50:1	35 - 3	175 - 2	230 - 10	230 - 5	10 a 400
Vinhos	30 - 15	Splitless	40 - 3	125 - 4	240 - 50	240 - 5	10 a 350
Suco de maçã	35 - 10	Splitless	35 - 3	150 - 4	270 - 50	270 - 5	30 a 350

Tabela 2-4 - Parâmetros utilizados para a cromatografia gasosa.

#### 2.10 Metodologia de análise dos resultados

Os resultados coletados pelo sistema de medição e pelas unidades sensoriais poliméricas foram analisados por duas técnicas estatísticas diferentes sendo elas, a análise por componentes principais (PCA) e redes neurais artificiais (RNA).

Os resultados obtidos por sistemas do tipo língua e nariz eletrônico são geralmente analisados por técnicas estatísticas<sup>86</sup> ou de inteligência artificial<sup>87</sup>. Podemos dividir as técnicas disponíveis em três classes: análises gráficas, análises multivariadas (ex. PCA), e análises por redes neurais artificiais (ex. RNA).

As análises multivariadas geralmente trabalham com a redução do conjunto de dados. Essa redução permite excluir os dados redundantes e que não acrescentam informação na classificação e reconhecimento de padrões. A PCA é uma técnica estatística multivariada de extração de dados. Em línguas e narizes eletrônicos é expressivo o número de pesquisadores que recorrem a ela para discriminar os diferentes resultados, classificando-os em classes semelhantes<sup>10,40, 88</sup>.

Já as RNAs vêm sendo muito utilizadas devido a sua grande robustez em tratar dados complexos e não lineares<sup>89</sup>. Uma rede neural artificial consiste em uma ferramenta computacional baseada nos princípios, nas relações e no comportamento do cérebro humano. Através do estudo do neurônio biológico, pesquisadores puderam criar um modelo matemático e, a partir dele, construir algoritmos de aprendizado. Sua principal característica é conseguir se adaptar e aprender. Essas redes têm sido freqüentemente utilizadas na aproximação de funções, simulação, previsão, reconhecimento de imagens e padrões, classificação, agrupamento e controle de sistemas<sup>89</sup>. As RNAs mais utilizadas para os narizes são as *MultiLayer Perceptrons* (MLP)<sup>8,24,90</sup> e as *Radial Basis Function* (RBF)<sup>43</sup>.

Após a geração dos resultados pelas unidades sensoriais, os dados são inseridos na rede neural que, por meio de iterações sucessivas, aprende sobre o comportamento intrínseco do conjunto de dados. Assim, é possível construir um sistema que aprende a identificar padrões gerados por diferentes analitos, aprendendo assim, a reconhecer determinados aromas e odores.

No caso dos narizes eletrônicos, os dados gerados pelos sensores são geralmente complexos e não lineares. Assim, sistemas como as redes neurais artificiais auxiliam no aprendizado de padrões e no reconhecimento de odores<sup>1,2,8,9,20,25,27,35,40,43</sup>. Mesmo com diversos trabalhos já publicados, há muitos parâmetros e características a serem ainda estudados.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Câmara de testes

Conforme descrito previamente, o desenho da câmara e os materiais utilizados em sua confecção podem contribuir significativamente para a boa qualidade dos resultados.

Com o intuito de escolher e verificar a geometria da câmara mais adequada, alguns modelos foram projetados no software *SolidWorks* e então, simulados através da análise de fluxo por elementos finitos.

Com a câmara circular metálica e com entrada de fluxo central, o fluxo se comporta de maneira uniforme. Os perfis da Figura 3-1 mostram linhas de fluxo fora do centro da região superior central da câmara. Por outro lado, na região superior periférica é possível ver o deslocamento das linhas de fluxo, o que indica uma boa posição para os sensores. A utilização de uma saída central permite que os analitos se espalhem por toda a câmara, gerando um padrão circular (das laterais da base) em direção ao centro.





Figura 3-1 - Simulação do fluxo gasoso no interior da câmara com saída central a) vista isométrica b) vista superior c) vista lateral d) vista frontal

Pequenas perturbações de simetria se devem ao modelo e ao cálculo utilizado, não sendo fruto da geometria.

Sobre a parte superior da câmara foi adicionado um cilindro simulando a posição dos sensores (Figura 3-2). Pode-se perceber a interferência nos perfis de fluxo, gerando uma concentração maior de fluxo no centro da câmara. Tal efeito é interessante, pois concentra os analitos próximos aos sensores, gerando uma interação mais intensa.



Figura 3-2 - Simulação do fluxo gasoso no interior da câmara cilíndrica com a incorporação dos sensores.

Através do uso da técnica de elementos finitos, pode-se estimar qual será o comportamento dos gases no interior da câmara e assim, validar a escolha de uma câmara cilíndrica, com entradas laterais pelo centro-radiais e saída superior central.

### 3.2 Sistema eletrônico de medidas

O projeto do sistema eletrônico de medidas GEM-NOSE foi elaborado visando às seguintes características:

- Ser portátil
- Realizar detecção de baixo custo
- Fornecer uma resposta rápida
- Permitir a troca dos sensores de maneira simples

Para atingir a característica de portabilidade, foi limitado o tamanho da placa de circuito impresso em 230 mm x 80 mm. Essas dimensões permitem que o sistema eletrônico seja colocado dentro de um coletor de dados comercial e ainda fornecem desafios como a inclusão de sistemas eletrônicos, tais como: filtros analógicos, conversores de sinal, etc.

Como visto anteriormente, a impedância da camada ativa é alterada pela interação com os analitos. De uma maneira mais simples podemos dizer que a capacitância (parte imaginária) e a resistência elétrica (parte real) são as grandezas alteradas e consequentemente, se medirmos essas duas grandezas, podemos conhecer a interação elétrica dos analitos com os sensores.

Uma medida de capacitância eficaz necessita de um circuito de excitação em corrente alternada (e.g. tensão senoidal de 1 kHz). Sua principal vantagem é que em freqüências especificas e elevadas, pode-se reduzir o ruído elétrico com filtros analógicos. Já a medida de resistência elétrica é simples de ser implementada. O circuito de excitação não necessita de muitos componentes e a resposta pode ser processada digitalmente de forma bastante simples. Esses sistemas, entretanto, são mais suscetíveis a ruídos e o uso de filtros reduz com menor eficiência esses problemas espúrios. Conforme visto na revisão bibliográfica, uma grande quantidade de pesquisadores utiliza a resistência elétrica como parâmetro de análise. A fim de comparar a eficiência do sistema com outros da literatura e ainda, simplificar a parte eletrônica, visando um equipamento de baixo custo, foi adotada a abordagem de modelar o sistema como um circuito analisador da resistência elétrica (Figura 3-3).

Para gerenciamento, interfaceamento, controle e aquisição de dados do sistema foi escolhido um microcontrolador com conversor AD de 10 bits, interface RS-232 e 30 pinos In/0ut.



Figura 3-3 - modelo esquemático do sistema eletrônico GEM-NOSE.

A lógica de processamento do circuito eletrônico consiste em:

O microcontrolador 1 informa ao microcontrolador 2 qual sensor deve ser interrogado. Esse microcontrolador (2) por sua vez, coloca em nível 1 (5 V) o sensor a ser avaliado. O outro eletrodo do sensor é comum a todos os sensores e ligado ao pino de conversão AD, bem como a um sistema de resistores de referência. Como todos os outros sensores estão em condição aberta, passará a circular uma corrente do microcontrolador 2 pelo sensor escolhido atravessando o sistema de referência até o plano-terra. O sistema é uma versão um pouco mais elaborada de um simples divisor de tensão.

Entre o sistema de referência e os sensores, o sinal é amostrado pelo conversor AD do microcontrolador 1 (que possui alta impedância de entrada). Com a aquisição da leitura AD, o microcontrolador observa se é necessário alternar o resistor de referência, tornando-o mais adequado ao valor de resistência do sensor. Caso isso ocorra, o microcontrolador 1 corta o resistor de referência em uso e libera o uso de uma segunda ou terceira referência.

A utilização de apenas um resistor de referência mostrou-se inviável para a faixa de resistências a serem medidas. A saída proposta nesse trabalho foi utilizar três resistores de referência, como descrito anteriormente.

A Figura 3-4 mostra a relação entre a resistência elétrica do sensor interrogado e o valor da conversão AD para três resistores de referência distintos. Como o conversor AD é de 10 bits (1024) há 1024 passos de tensão. Usando uma referência externa do conversor AD em 5 V, cada valor AD representa um acréscimo de 5V/1024, o que resulta em 4,88 mV por divisão. Caso a resistência de referência seja de 50 k $\Omega$ , um sensor de resistência elétrica de 50 k $\Omega$  forneceria um valor AD de 512. Se o sensor possuir uma resistência elétrica muito superior ou muito inferior a precisão diminui muito sendo necessário alterar a referência para um valor mais próximo da resistência do sensor.



Figura 3-4 - Relação entre resistência elétrica de um sensor e a conversão AD para diferentes resistores de referência.

Depois de concebido o diagrama lógico do circuito eletrônico, foi elaborado o projeto elétrico no software livre KICAD (Figura 3-5a). Com o esquema pronto, foram distribuídos os componentes sobre a superfície da placa e visualizado em 3D para adequar sua distribuição (Figura 3-5b).





A Figura 3-6 apresenta a placa confeccionada e montada. Essa placa é uma evolução da placa da Figura 3-7 com a incorporação do display LCD em sua montagem, teclado e redução de zonas de ruído elétrico.



Figura 3-6 - Placa de circuito impresso confeccionada e montada.



Figura 3-7 - Sistema de medidas montado.

O arranjo de sensores foi construído visando sua portabilidade, facilidade de conexão dos sensores e relativo controle de fluxo de ar sobre as amostras (Figura 3-8). Nesse arranjo são dispostos até 16 sensores com direção perpendicular ao raio da cabeça de medição.



Figura 3-8 - Arranjo de sensores para ser utilizado juntamente com o sistema de medidas.

Um software dedicado foi programado em Delphi 7.0 para realizar a aquisição dos dados do nariz eletrônico e analisá-los. Dentre as funcionalidades incorporadas encontram-se geração de gráficos em tempo real (durante a aquisição de medidas), seleção dos eventos que se está analisando, aplicação de técnicas de normalização também em tempo real, seleção dos sensores e número de sensores a serem exibidos, filtragem digital dos sinais (usando janelas de *Hanning*), determinação de valores máximos e mínimos obtidos na aquisição dos dados, exportação no formato XLS (para MS Excel) e análise por PCA.

A Figura 3-9 mostra a tela gráfica do software com 3 medidas realizadas. Pode-se ver o gráfico das resistências elétricas dos diferentes sensores e na parte direita, o painel de controle.



Figura 3-9 - Tela do software do GEM-Nose.

# 3.3 Caracterização dos sensores

# 3.3.1 Filmes de POMA

A poli(o-metoxianilina) (POMA) em pó foi sintetizada por via química<sup>91</sup>, em colaboração com o grupo de Polímeros do IFSC-USP. O pó desdopado é diluído em clorofórmio (12mg/mL) e agitado por, no mínimo, quatro horas. A seguir é depositado pela técnica de *spin coating*. Durante o processo de deposição, o polímero em solução foi gotejado sobre o substrato com e sem filtração (porosidade de 0,45 microns).



Figura 3-10 - Filme de POMA sobre vidro com eletrodos de ITO.

# 3.3.1.1 Morfologia

A Figura 3-11a mostra o filme de POMA sobre os eletrodos de ITO sem filtração enquanto que a Figura 3-11b mostra um filme produzido sob as mesmas

condições, mas com o processo de prévia filtração da solução de POMA. Podemos ver que o filme depositado após filtração apresenta melhor recobrimento e baixa presença de aglomerados. Durante o preparo da solução, o polímero não é totalmente solubilizado, contendo aglomerados de material os quais são transferidos para o substrato ocasionando problemas no recobrimento. Tanto o tamanho dos aglomerados como sua distribuição são aleatórios e representam um problema para a boa reprodutibilidade dos sensores.

Dessa maneira, todos os outros filmes e sensores de POMA fabricados por *spin coating* são filtrados antes de seu despejo sobre o substrato.



Figura 3-11 - filmes de POMA a 3.000 rpm a) sem filtração b) com filtração.

A técnica de *spin coating*, muito estudada e modelada por MEYERHOFER<sup>92</sup> e SUKANEK<sup>93</sup>, é realizada com o espalhamento da solução através de forças centrípetas decorrentes da rápida rotação do substrato. Dessa forma, ao pensarmos em um substrato não circular, como o mostrado no caso de eletrodos interdigitados, o espalhamento rotacional poderia formar padrões irregulares nos vales e paredes dos eletrodos.

A Figura 3-12 mostra três filmes de POMA depositados em velocidades de rotação diferentes, depositados usando filtragem da solução. É possível notar a formação de ondulações em sua superfície o que pode ser explicado pela taxa de evaporação do solvente<sup>94</sup> e o efeito Marangoni<sup>95,96,97</sup>. A formação dessas *ondulações* ajuda a evidenciar que o recobrimento da superfície não é tão influenciado pela presença dos canais dos eletrodos, pois caso houvesse tal influência haveria distorções na direção das ondulações.



3000 rpm 5000 rpm

Figura 3-12 - microscopia (30x) de filmes de POMA depositados por spin coating a)1.000 rpm b)3.000 rpm c)5.000 rpm.

Para explicar tal fenômeno é proposto o seguinte modelo (Figura 3-13):

- 1- No gotejamento da solução polimérica sobre o substrato de topologia irregular devido à presença dos eletrodos, é formada, devido à tensão superficial, uma camada muito mais espessa da solução, comparativamente com a profundidade dos canais;
- 2- Ao iniciar o movimento rotacional, toda solução tende a se espalhar tangencialmente ao movimento;
- 3- As camadas superiores, que não "enxergam" obstáculos, tendem a se espalhar fora do substrato, diminuindo para sua espessura consideravelmente, como esperado por esse processo<sup>93</sup>;
- 4- A camada de material nos canais (1) só pode sair deste quando não houver mais a camada 2, permanecendo em sua posição e funcionando como um "substrato" para a camada 2;

Entretanto, esse modelo deve ser válido apenas para velocidades de rotação que permitam a formação de filmes em substrato plano com espessura maior do que a altura dos eletrodos interdigitados (nesse caso, 40 nm).



Figura 3-13 - formação do filme de spin coating em substrato irregular.

As espessuras dos filmes de POMA são apresentadas na Tabela 3-1. Alguns filmes possuem uma variação de até 20% na espessura, resultado da existência das ondulações originadas pelo efeito Marangoni.

De uma forma geral, os filmes mais espessos apresentaram uma menor variação na sua espessura final, o que não necessariamente implica numa menor variação da rugosidade superficial. Em trabalho anterior, LIMA e ANDRADE<sup>67</sup>, mostraram que quanto maior é a velocidade de rotação durante o processo de deposição, menor é a rugosidade superficial dos filmes de POMA.

	•		•		•
Velocidade de rotação (rpm)	Amostra	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Média geral (nm)	Desvio Padrão (nm)
1.000	1	119	2		
	2	116	14	118	8
	3	119	6		
3.000	1	75	14	80	
	2	87	9		13
	3	77	17		
5.000	1	59	11	60	
	2	64	2		7
	3	57	3		
	Velocidade de rotação (rpm) 1.000 3.000 5.000	Velocidade de rotação (rpm) Amostra   1.000 2   3 1   3.000 2   3 1   5.000 2   3 3	Velocidade de rotação (rpm) Amostra Média (nm)   1 119 1   1.000 2 116   3 119 1   3.000 2 87   3 77 3   5.000 2 64   3 57 3	Velocidade de rotação (rpm) Amostra Média (nm) Desvio Padrão (nm)   1 119 2   1.000 2 116 14   3 119 6   1 75 14   3.000 2 87 9   3 777 17   5.000 2 64 2   3 57 3	Velocidade de rotação (rpm) Amostra Média (nm) Desvio Padrão (nm) Média geral (nm)   1 119 2   1.000 2 116 14   3 119 6   1 75 14   3.000 2 87 9   3 777 17   5.000 2 64 2   3 57 3

Tabela 3-1 - espessura dos filmes de POMA depositados por spin coating.

#### 3.3.1.2 Dopagem e estabilidade

A Figura 3-14a mostra 20 curvas IxV obtidas em seqüência, para um filme de POMA desdopado. Nessa condição o filme é tão resistivo que o sinal medido pode ser considerado como apenas ruído elétrico. As cadeias não estão protonadas, de tal maneira que o polímero encontra-se num estado isolante do ponto de vista elétrico.

Para trabalhar como um sensor de gás, é mais conveniente que sua resistência elétrica se encontre em um valor de centenas de Ohms até a ordem de MOhm. Para conseguirmos tal feito é necessária a realização de um processo de dopagem. Assim, os filmes de POMA foram dopados através da imersão em soluções aquosas de HCI (pH 1,6 e 0,8) por 10 minutos, secos em nitrogênio e deixados em recipiente para a evaporação do solvente restante por 1 hora. A Figura 3-14b apresenta 20 curvas IxV obtidas logo após o tempo de secagem para um filme dopado em pH 1,6. Neste caso, o sensor apresentou um comportamento ôhmico em toda faixa de medição tornando possível extrair sua resistência elétrica.



Figura 3-14 – Corrente em função da tensão aplicada para a) filme de POMA desdopado b)filme de POMA dopado.

A fim de avaliar a estabilidade desse processo de dopagem, filmes com três espessuras distintas foram dopados e analisados diariamente através de suas curvas IxV. A resistência elétrica dos filmes diminui nos primeiros dias após a dopagem, o que indica um processo de protonação lento, levando um tempo considerável para atingir seu ponto máximo (Figura 3-15) (7 dias).

Após atingir a menor resistência elétrica, os filmes começam a perder a dopagem, aumentando novamente sua resistência (mudança na resistividade) (Figura 3-15).



Figura 3-15 - Resistência elétrica de filmes de POMA (3.000 rpm - pH 1,6) ao longo de 25 dias a) valores absolutos b) média e desvio-padrão.

Esse fenômeno de dopagem/desdopagem também acontece para espessuras diferentes, como mostra a Figura 3-16. Em todos os casos, os filmes perdem a dopagem de forma gradativa. No caso dos filmes depositados a 5.000 rpm, um dentre eles ficou muito resistivo com a dopagem inicial, destoando dos outros dois filmes do mesmo lote.



Figura 3-16 – Variação diária da resistência elétrica de filmes de POMA dopados com pH 0,8 a) 1.000 rpm b) 3.000 rpm c) 5.000 rpm.

O pH influi fortemente no processo de dopagem, como descrito por MCDIARMID <sup>50</sup>. Quanto maior a presença de hidrogênio (H<sup>+</sup>) na solução, maior é a possibilidade de protonação das cadeias e conseqüente aumento da condutância do filme. Isso é visto na Figura 3-17 onde também é possível ver que mesmo com valores menores do produto hidrogeniônico (pH) o filme perde sua dopagem ao longo dos dias.

![](_page_62_Figure_1.jpeg)

Figura 3-17 – Influência do pH na perda de dopagem em função do tempo.

### 3.3.2 Filmes de P3HT

A deposição do P3HT foi feita utilizando a técnica de *spin coating* em três velocidades distintas, 1.000, 3.000 e 5.000 rpm.

Quanto maior a velocidade de rotação, menor a espessura dos filmes (Tabela 3-2), o que já é bastante conhecido na literatura<sup>92</sup>. Devido à baixa concentração da solução, as espessuras médias ficaram abaixo dos 60 nm o que resultou em filmes mais resistivos, porém tornou o processo de deposição mais reprodutivo.

	Velocidade de rotação	Amostra	Média	Desvio Padrão	Média geral	Desvio Padrão
		1	58	1		
	1.000	2	60	3	59	2
		3	60	3		
		1	37	3	36	3
P3HT	3.000	2	35	4		
		3	35	2		
		1	29	2		
	5.000	2	31	2	30	2
		3	29	1		

Tabela 3-2 - espessura dos filmes de P3HT obtidos por spin coating.

Observa-se, por outro lado, que quanto maior a velocidade de rotação, menor é o número médio de aglomerados sobre a superfície do filme (Figura 3-18 e Figura 3-20). Esse efeito ajuda na reprodutibilidade morfológica dos filmes e pode ser atribuída à maior energia cinética conferida ao material para sua dispersão sobre o substrato. Os traços feitos sobre os filmes mostram que o recobrimento é bem eficiente e contínuo, características desejadas para a formação de sensores reprodutivos.

![](_page_63_Picture_2.jpeg)

5.000 rpm

Figura 3-18 – microscopia ótica (50x) de filmes de P3HT depositados por *spin coating* a) 1.000 rpm b) 3.000 rpm c) 5.000 rpm.

![](_page_63_Picture_5.jpeg)

![](_page_64_Figure_1.jpeg)

Figura 3-19 - microscopia ótica (10x) de filmes de P3HT depositados por *spin coating* a) 1.000 rpm b) 3.000 rpm c) 5.000 rpm.

Após a deposição dos filmes, foram levantadas 20 curvas IxV consecutivas para cada um dos filmes. Em todos os casos os filmes apresentaram alto valor de resistência elétrica, com muito ruído elétrico, como mostra a Figura 3-20.

![](_page_64_Figure_4.jpeg)

Figura 3-20 - Corrente em função da tensão aplicada para um filme de P3HT desdopado.

Para reduzir este efeito os filmes podem ser dopados com materiais como o cloreto férrico, mas alguns estudos mostram que há um processo bem rápido de perda de dopagem<sup>98</sup>.

### 3.3.3 Filmes de PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é um material comercial já adquirido em solução aquosa. Esse complexo polieletrolítico é disperso em água e segundo o fabricante, a melhor configuração de deposição é a uma velocidade de rotação de 3.000 rpm por 30 segundos seguido de um aquecimento por 30 minutos em estufa a aproximadamente 100°C.

A Figura 3-21 mostra a imagem de três filmes depositados a 1.000 rpm e 3 filmes depositados a 3.000 rpm. Podemos ver que apesar da ocorrer formação de filmes em ambos os casos, os filmes depositados a 1.000 rpm apresentam pontos muito concentrados e áreas não cobertas. Já os filmes feitos a 3.000 rpm visualmente são mais uniformes e quase sem pontos de aglomeração de material.

![](_page_65_Picture_3.jpeg)

![](_page_65_Picture_4.jpeg)

Figura 3-21 - filmes de PEDOT:PSS a) 1.000 rpm b) 3.000 rpm.

Observando no microscópio ótico, nota-se que nas regiões onde visualmente há a deposição de material, os filmes apresentam um excelente recobrimento superficial dos eletrodos, sem ondulações aparentes ou pontos não depositados. Em termos de rugosidade superficial, o PEDOT:PSS possui vantagens quando comparado aos filmes de POMA vistos anteriormente, mas neste caso, há uma maior possibilidade de o filme não recobrir totalmente o substrato.

![](_page_65_Picture_7.jpeg)

Figura 3-22 – microscopia ótica de filmes de PEDOT:PSS depositados por spin coating.

As espessuras dos filmes foram obtidas e são apresentadas na Tabela 3-3. O processamento feito com as duas velocidades de rotação resultou em filmes com elevada variação de espessura, devido a problemas no recobrimento superficial. Filmes depositados por POMA e P3HT recobriram completamente o substrato enquanto que alguns filmes de PEDOT:PSS podem apresentar pontos descobertos,

elevando consideravelmente a variação média da espessura(caso dos filmes 1000 rpm – 1; 3000 rpm – 1; Tabela 3-3). Mesmo assim, esses filmes foram caracterizados como sensores, para que conheçamos o efeito que apresentam na interação com os analitos.

	Velocidade de rotação	Amostra	Média	Desvio Padrão	Média geral	Desvio Padrão
		1	250	159		
PEDOT PSS	1.000	2	188	9	201	70
		3	167	42		
		1	260	150		
	3.000	2	59	5	128	53
		3	65	3		

Tabela 3-3 - espessura dos filmes de PEDOT: PSS obtidos por spin coating.

#### 3.3.3.1 Caracterização elétrica

Após a deposição dos filmes, os mesmos foram caracterizados eletricamente por vários dias, através de sua curva IxV repetida 20 vezes em cada medição. O perfil de tensão em função do tempo é apresentado na Figura 3-23, sinal comumente denominado de dente de serra.

![](_page_66_Figure_6.jpeg)

Figura 3-23 - perfil de tensão em função do tempo utilizada na obtenção das curvas IxV.

Ao levantar suas curvas IxV, através da aplicação de um dente de serra, os filmes de PEDOT apresentaram um comportamento elétrico instável. Conforme se realiza a medida, os filmes parecem ficar mais resistivos, apesar de seu comportamento também não ser ôhmico. A Figura 3-24 mostra 20 curvas IxV sobrepostas, obtidas diariamente para um mesmo filme de PEDOT:PSS.

![](_page_68_Figure_1.jpeg)

Figura 3-24 – Curvas corrente por tensão para um filme de PEDOT:PSS ao longo de 12 dias após sua deposição.

Num mesmo lote de filmes produzidos, podem ocorrer comportamentos elétricos distintos o que é mostrado na Figura 3-25. Enquanto que o filme 1 já está em um estado bem resistivo no quarto dia, os filmes 2 e 3 ainda apresentam grande variação na medida o que resulta em baixa reprodutibilidade elétrica. Se compararmos com os resultados de espessura (Tabela 3-3) é interessante notar que o filme mais espesso (filme 1) e menos homogêneo é o mesmo filme que no quarto dia já está mais resistivo.

![](_page_69_Figure_2.jpeg)

Figura 3-25 – Curvas de corrente por tensão para três filmes de PEDOT:PSS preparados com uma velocidade de rotação de 1.000 rpm (quarto dia após sua preparação).

#### 3.3.4 Filmes de POMA/PPY

Filmes de POMA com polipirrol foram depositados por automontagem e então armazenados. A Figura 3-26 mostra a resistência elétrica de cinco filmes medidos em dias consecutivos. É possível ver que os filmes mais finos (10 bicamadas) apresentam maior resistência elétrica e perdem mais facilmente a dopagem, atingindo valores elevados de resistência elétrica com o passar dos dias. O efeito de maior resistência elétrica para menores espessuras está relacionado com a diminuição da secção transversal (área).

![](_page_70_Figure_2.jpeg)

Figura 3-26 - Variação da resistência elétrica dos filmes de POMA-PPY em função do tempo.

Ao longo dos dias, os filmes ficam mais resistivos, fato que está relacionado com a perda de dopagem. Esse problema de perda de dopagem também acontece no caso dos filmes depositados por *spin coating*, como já mostrado para o caso dos filmes de POMA. Independentemente do processo de fabricação, os filmes de PAni e de POMA tendem a ficar mais resistivos em função do tempo.

A Tabela 3-4 apresenta as espessuras dos filmes de POMA-PPY depositados por automontagem. Pode-se ver que a espessura média por bicamada é menor que dois nanômetros o que indica uma baixa adsorção de material no processo de deposição. POMA e PPY têm cargas semelhantes, o que explica tal efeito.

Amostra	Bicamadas	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Média geral (nm)	Desvio Padrão (nm)
1	10	16,9	0,6	17.6	1,2
2	10	18,3	1,4	17,0	
3	20	26,6	1,2		
4	20	32,3	1,2	31,6	4,2
5	20	35,9	0,9		

Tabela 3-4 - espessura dos filmes de POMA-PPY obtidos por automontagem.

![](_page_71_Figure_2.jpeg)

Figura 3-27 - Variação da resistência elétrica dos filmes de PAni-PEDOT em função do tempo.

Filmes automontados de PAni-PEDOT também foram depositados e analisados em dias consecutivos. Podemos ver pela Figura 3-27 que os filmes mais finos (10 bicamadas – 10B) mostraram-se mais resistivos, como esperado. O filme 10B\_1 apresentou uma espessura muito inferior a que foi encontrada para os outros filmes desse mesmo sistema (PAni-PEDOT), o que pode indicar uma falha durante o processo de deposição ou baixa qualidade do substrato (Tabela 3-5). É interessante notar que a espessura média por bicamada é maior (~2,3 nm) do que no caso dos filmes de POMA-PPY.

Quando se compara a resistência elétrica média dos filmes automontados apresentados, vemos que os filmes de PAni-PEDOT apresentam a menor resistência elétrica (Figura 3-27) em relação a POMA-PPY (Figura 3-26) e POMA-FTC (Figura 3-28).
Amostra	Bicamadas	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Média geral (nm)	Desvio Padrão (nm)
1	10	7,5	0,4	22	16
2	10	37,2	2,6	22	
3	20	43,7	3,3		
4	20	48,5	0,2	49	5
5	20	53,7	4,8		

Tabela 3-5 - espessura dos filmes de PAni-PEDOT obtidos por automontagem.

# 3.3.6 Filmes de POMA-FTC

Filmes de POMA e Ftalocianina de níquel também apresentam aumento de resistência elétrica em função do tempo (Figura 3-28).



**POMA-Ftalocianina** 

Figura 3-28 - Variação da resistência elétrica dos filmes de POMA-FTC em função do tempo.

Para esse caso, os filmes de 10 bicamadas tiveram uma variação menor em resistência elétrica do que para os casos anteriores, mesmo com uma variação maior em espessura, comparados com os filmes de POMA-PPY (Tabela 3-6).

Amostra	Bicamadas	Média (nm)	Desvio Padrão (nm)	Média geral (nm)	Desvio Padrão (nm)
1	10	16,8	2,0	20	4
2	10	23,6	1,2	20	-
3	20	34,4	2,1		
4	20	42,2	1,3	43	8
5	20	53,4	2,5		

Tabela 3-6 - espessura dos filmes de POMA-FTC obtidos por automontagem.

## 3.3.7 Comparação entre filmes automontados

A Figura 3-29 mostra a espessura em função do número de bicamadas para três sistemas automontados. Pode-se ver que a combinação PANI/PEDOT:PSS apresenta a maior espessura média por bicamada enquanto que o sistema POMA/PPY apresenta menor adsorção.



Figura 3-29 - Espessura média em função do número de bicamadas para três sistemas automontados.

A espessura influencia diretamente a resistência elétrica dos filmes, onde os filmes finos tendem a ser mais resistivos (Figura 3-30). Por outro lado, a combinação PANI/PEDOT:PSS apresenta uma condutividade muito maior, fazendo com que mesmo filmes de 10 bicamadas tenham uma resistência elétrica 100 vezes menor do que os sistemas formados por POMA/PPY e POMA/FTC.



Figura 3-30 - Resistência elétrica em função do tempo para diferentes filmes automontados.

# 3.4 Detecção de analitos

Após um estudo de diferentes sistemas poliméricos, resolveu-se utilizá-los na detecção de diferentes analitos. Cada detecção foi feita utilizando um dos arranjos experimentais descritos previamente na metodologia.

A primeira série de caracterização de analitos foi realizada utilizando o conjunto de sensores chamado de "Nariz 1" (Tabela 3-7) e o arranjo experimental "arranjo 1".

Posição do sensor	Amostra	Material	Posição do sensor	Amostra	Material
Sensor 1	POM3_1	POMA	Sensor 6	Sensor em curto	-
Sensor 2	POM3_2	POMA	Sensor 7	P3HT3_3	P3HT
Sensor 3	POM3_3	POMA	Sensor 8	POM1_1	POMA
Sensor 4	P3HT3_1	P3HT	Sensor 9	POM1_2	POMA
Sensor 5	P3HT3_2	P3HT	Sensor 10	POM1_3	POMA

Tabela 3-7 - Sensores utilizados no "Nariz 1".

Nessa configuração, foram utilizados três filmes de POMA depositados a 3.000 rpm, três filmes de POMA a 1.000 rpm e três filmes de P3HT a 3.000 rpm, todos desdopados.

A Figura 3-31 mostra a resistência elétrica e a capacitância (1kHz) dos filmes em ambiente de nitrogênio e em nitrogênio com metanol. É possível notar que a resistência inicial desses sensores é muito elevada (filmes desdopados) o que provoca um sinal com muito ruído (~nA). Para esta série de medidas, a resistência elétrica mostrou uma melhor resposta do que a capacitância que, apesar de não apresentar ruído, não respondeu ao metanol. É importante notar que o fluxo gasoso foi mantido constante (1.600 ml/min), indicando assim, que a diminuição das intensidades ao longo dos três ciclos representa perda de estabilidade do sensor.



Figura 3-31 - Resposta dos filmes ao longo do tempo para nitrogênio e nitrogênio com metanol a) Resistência elétrica b) Capacitância.

Outros analitos também foram testados como o caso de etanol e a essência do perfume CK One do mercado alternativo (Figura 3-32a e b), mostrando respostas ruins tanto em resistência quanto em capacitância.



Figura 3-32 – a) Resistência elétrica dos filmes para nitrogênio e nitrogênio com etanol (3 ciclos) b) Resistência elétrica dos filmes para nitrogênio e nitrogênio com CK One (3 ciclos).

Os filmes analisados nessa primeira série de experimentos encontravam-se desdopados e o gás de purga e arraste utilizado foi o nitrogênio.

Uma segunda série de experimentos foi feita com filmes de PEDOT:PSS (Tabela 3-8) como camada ativa dos sensores.

Posição do sensor	Amostra	Material	Posição do sensor	Amostra	Material
Sensor 1	PDT1_1	PEDOT:PSS	Sensor 6	Sensor em curto	-
Sensor 2	PDT1_2	PEDOT:PSS	Sensor 7	PDT3_1	PEDOT:PSS
Sensor 3	PDT1_3	PEDOT:PSS	Sensor 8	-	-
Sensor 4	PDT3_1	PEDOT:PSS	Sensor 9	-	-
Sensor 5	PDT3_2	PEDOT:PSS	Sensor 10	-	-

Tabela 3-8 - Sensores utilizados no "Nariz 2".

O PEDOT:PSS em sua caracterização inicial mostrou-se um material instável quando levantadas suas curvas IxV. Por outro lado, realizando medidas em corrente alternada, multiplexadas no tempo, a resistência elétrica dos sensores apresentou resposta constante ao longo de uma série de medidas em atmosfera de nitrogênio (Figura 3-33).



Figura 3-33 – Resistência elétrica dos filmes de PEDOT:PSS em vácuo e com nitrogênio.

Dessa forma, esse arranjo de sensores foi submetido a diferentes analitos conforme apresentado na Figura 3-34.



Figura 3-34 – Resposta dos sensores de PEDOT:PSS em atmosfera de nitrogênio com a) metanol b) etanol c) fragrância Kris d) fragrância CK One.

A Figura 3-34 mostra que filmes de um mesmo lote (ex. 1000\_1, 1000\_2 e 1000\_3) apresentam respostas diferentes, principalmente em intensidade. Tal variação está relacionada com a variação do processo de deposição, evidenciado pela diferença das espessuras dos filmes (Tabela 3-3). O filme mais espesso do lote de 1.000 rpm (filme 1) foi o que apresentou resposta mais intensa para todos os casos analisados. As amostras 2 e 3 do lote de 3.000 rpm mostraram comportamentos muito semelhantes defasados apenas pela variação inicial do valor de resistência. Comparando com as espessuras, podemos ver claramente que essas duas amostras são as que mais se assemelhavam entre todas e com menor desvio padrão na espessura.

A correlação da espessura com a qualidade da resposta elétrica do filme é muito importante sendo um dos possíveis parâmetros de calibração para aumentar a reprodutibilidade dos sensores. Mesmo com respostas mais intensas do que para os filmes do arranjo "Nariz 1" as respostas não se mostraram satisfatórias, ocorrendo variação positiva e negativa para dois sensores aparentemente semelhantes.

Uma nova tentativa foi realizada utilizando como atmosfera e gás de arraste o ar, conforme experimentos realizados por outros pesquisadores<sup>5,6</sup>. Dessa vez, a resposta dos sensores mostrou-se muito mais intensa, chegando a alguns casos a ser sete vezes superior do que em ambiente de nitrogênio (Figura 3-35).



Figura 3-35 - Variação da resistência elétrica para diferentes ciclos de CK One em a) nitrogênio b) ar.

Quando em atmosfera de nitrogênio, a amostra *1* do lote de 3.000 rpm não respondeu significativamente ao perfume-essência CK One, porém, ao utilizarmos o ar como atmosfera de controle e gás de arraste esse sensor apresentou uma variação mais intensa do que as amostras 2 e 3 desse mesmo lote. Por outro lado, devido a sua elevada espessura e baixa uniformidade, é possível percebermos o aparecimento de um sinal de deriva (*"drift"*) no segundo e terceiro ciclos o que é bem reduzido para os outros filmes.

A resposta da capacitância também acompanha a mesma tendência que a resistência, gerando respostas mais intensas em ambiente de ar (Figura 3-36).



Figura 3-36 - Variação da capacitância para diferentes ciclos de CK One em a) nitrogênio b) ar.

Essa diferença pode ser explicada pela presença de água, oxigênio e outras substâncias no ar, as quais contribuem significativamente para a diminuição da resistência elétrica e aumento da capacitância dos filmes. Ao utilizar o ar, os seus diversos componentes interagem com os sensores deixando-os em um estado mais condutivo. Ao arrastar o analito de interesse, essa substância passa a interagir com o material minimizando o efeito do ar e fornecendo respostas tão expressivas.

#### 3.4.1 Caracterização de diferentes analitos em ar

Devido à boa resposta em ar, os sensores foram submetidos a diferentes analitos em atmosfera de ar.

Para considerarmos globalmente o efeito dos parâmetros de deposição, foi calculada a média das respostas dos sensores de um mesmo lote. Nas curvas normalizadas da média (Figura 3-37) é possível observar que diferentes analitos produzem diferentes intensidades de respostas e que são bem reprodutíveis entre os ciclos. A máxima variação relativa foi de 486% para o iso-propanol e a menor foi para o perfume-essência Eternity LE (151%). A Figura 3-37 também mostra as curvas de capacitância normalizadas onde a máxima variação foi de 0,19 (19%) para o etanol, que não é uma variação desprezível, porém é pequena quando comparada às variações que ocorrem nos valores da resistência elétrica.

Analisando as duas curvas vemos que as respostas dos filmes aos analitos são diferentes quando observadas a resistência e a capacitância, fazendo com que seja possível combinar as duas respostas para aumentar o poder de discriminação aos diferentes analitos.





#### 3.4.2 Influência da água sobre os sensores

Para verificar a influência da água sobre os filmes de PEDOT, esses foram submetidos a uma atmosfera de ar e ar borbulhado em água. Quando os filmes são sujeitos a um ar saturado de água sua resistência elétrica diminui de maneira expressiva, conforme mostrado na Figura 3-38a. Cada filme, porém, estava em uma condição inicial diferente, isso é, apresentava um valor de resistência único. Para verificar a resposta desses sensores, calculou-se a resistência normalizada, medida mais expressiva da resposta (Figura 3-38b). Com os valores normalizados vemos realmente que a água influencia bastante na resposta elétrica, sempre deixando os filmes mais condutivos. Outro efeito importante da água é seu efeito residual entre os diferentes ciclos. Devido à forte interação da água com o polímero, sua eliminação ocorre de maneira mais lenta que todos os outros analitos analisados.



Figura 3-38 - Resposta da resistência elétrica dos filmes de PEDOT:PSS para uma atmosfera de ar e ar borbulhado em água.

A água também exerce um forte papel na capacitância (Figura 3-39) alterando as interações cadeia-cadeia, o arranjo das cadeias e a constante dielétrica do meio. Por outro lado, a deriva entre ciclos provocada na capacitância é menor do que no caso da resistência, o que pode estar relacionado com a forte contribuição da água na superfície do material e não no seu volume.



Figura 3-39 – Resposta da capacitância dos filmes de PEDOT:PSS para uma atmosfera de ar e ar borbulhado em água.

É importante ressaltar que o controle da produção dos filmes ainda é deficiente, pois as respostas elétricas, mesmo normalizadas, variam entre sensores de um mesmo lote.

## 3.4.3 Análise de etanol e etanol adulterado com água.

A análise da qualidade de combustíveis tem se mostrado de grande interesse com o avanço da produção e consumo dos combustíveis de matéria orgânica como o etanol. A regulação da quantidade de água em etanol é de vital importância econômica e técnica para o bom desempenho de motores e viabilização dessa tecnologia.

Os sensores de PEDOT:PSS foram submetidos a uma atmosfera de ar e a diferentes ciclos de etanol e etanol adulterado com água, sendo mostrados os resultados na Figura 3-40 e Figura 3-41.



Figura 3-40 – Resistência normalizada dos filmes de PEDOT:PSS em ciclos de ar, etanol e etanol com água.



Figura 3-41 - Capacitância normalizada dos filmes de PEDOT:PSS em ciclos de ar, etanol e etanol com água.

Inicialmente, os sensores responderam intensamente ao etanol puro, porém, na medida em que amostras com maior conteúdo de água foram ensaiadas, a resposta diminuiu em intensidade. Com praticamente 50 % de água o sinal ficou muito reduzido (~10% do valor inicial, em resistência) o que evidencia bem o poder de discriminação desses sensores para a análise de adulteração. Em seguida foi estudada novamente uma amostra apenas com etanol para analisar a reprodutibilidade da medida. Nota-se que o primeiro ciclo ainda mostrou influência da presença de água do ciclo anterior (incorporada no filme), porém, com um novo ciclo o sinal atingiu mais de 90% do sinal inicial (Figura 3-40).

A presença de água exerce uma forte influência nestes sensores, diminuindo a intensidade do sinal. Por outro lado, esse fato é importante para sistemas onde se deseja detectar adulterações com água, como o caso de álcool combustível (etanol) ou bebidas alcoólicas.

#### 3.4.4 Influência da vazão de gás portador

A influência da vazão de ar introduzido na câmara também foi um parâmetro analisado. Com uso de um rotâmetro foi possível controlar a quantidade de ar+metanol injetado na câmara conforme mostrado na Figura 3-42. À medida que a vazão aumenta, a constante de tempo muda e não a intensidade máxima do sinal.





Em um sistema de caracterização, como no caso do GEM-NOSE não é necessário que o sinal atinja seu máximo de saturação, mas é de grande importância assegurar que o fluxo e o intervalo de medidas sejam constantes.

A capacitância (Figura 3-43) também acompanha o efeito da vazão na constante de tempo, mas para esse caso, a intensidade de sinal além de menor mostra a existência de deriva entre os ciclos.



Figura 3-43 - Efeito da vazão de ar na capacitância dos sensores de PEDOT:PSS.

#### 3.4.5 Detecção e discriminação de perfumes

Um conjunto de sensores com filmes depositados pela técnica de *spin coating*: PEDOT:PSS (1.000 rpm), PEDOT:PSS (3.000 rpm) e POMA depositado a (3.000 rpm) e dopado em pH 1,6, foi utilizado para a detecção de diferentes fragrâncias (perfumes) (Tabela 3-9).

Posição do sensor	Amostra	Material	Posição do sensor	Amostra	Material
Sensor 1	PDT1_1	PEDOT:PSS	Sensor 6	em curto circuito	-
Sensor 2	PDT1_2	PEDOT:PSS	Sensor 7	PDT3_1	PEDOT:PSS
Sensor 3	PDT1_3	PEDOT:PSS	Sensor 8	POMD3_1	POMA DOP
Sensor 4	PDT3_1	PEDOT:PSS	Sensor 9	POMD3_2	POMA DOP
Sensor 5	PDT3_2	PEDOT:PSS	Sensor 10	POMD3_3	POMA DOP

Tabela 3-9 - Sensores utilizados no "Nariz 3".

A Figura 3-44 mostra a média da resistência dos diferentes conjuntos de sensores e a média normalizada pelo valor inicial. São executados três ciclos por analito, excetuando o caso do perfume Kris onde o primeiro ciclo não foi bem ajustado (realizando quatro ciclos no total). Pode-se observar que os ciclos são bem reprodutivos para um mesmo analito, com constantes de tempo com valores próximos e valores máximos de intensidade bem definidos. Observa-se também que a cada analito corresponde um valor de intensidade máximo diferente o que pode ser utilizado para discriminação. O conjunto de sensores que respondeu mais intensamente foi o formado pelos filmes de PEDOT:PSS a 3.000 rpm enquanto que em variação relativa os filmes de POMA dopado apresentaram menor variação. Devido à quantidade muito grande de ciclos e tempo todos os sensores mostraram deriva ao longo do tempo o que poderia ser minimizado aumentando o tempo de recuperação em ar, pois, como mostrado na Figura 3-44a, o sinal de retorno para

ciclos após o perfume-essência Tazo tem uma maior constante de tempo não permitindo que se atinja a saturação.



Figura 3-44 – Média das resistências elétricas dos filmes de PEDOT:PSS 1.000 rpm, 3.000 rpm e POMA dopada em função de ciclos de ar e ar com diferentes analitos.

Já a análise da capacitância (Figura 3-45), para esse caso, mostrou uma degradação do sinal ao longo das medidas, apresentando respostas muito intensas para os primeiros analitos e respostas pouco intensas para os últimos.





# 3.4.6 Comparação entre as interrogações de resistência elétrica e capacitância na detecção de perfumes

Conforme demonstrado no item anterior, filmes de POMA e PEDOT:PSS são bons materiais para detectar diferentes fragrâncias.

A fim de aplicar métodos estatísticos para discriminação dos diferentes aromas, foi montado um nariz eletrônico com nove sensores, conforme mostrado na Tabela 3-10.

Número	Material (s)	Parâmetros	Espessura (nm)
Sensor 1	РЗНТ	1.000 rpm	060
Sensor 2	PEDOT:PSS	1.000 rpm	188
Sensor 3	PEDOT:PSS	3.000 rpm	065
Sensor 4	POMA	3.000 rpm	077
Sensor 5	POMA	1.000 rpm	117
Sensor 6	POMA/PPY	20 Bi	036
Sensor 7	POMA/Ftalocianina(níquel)	20 Bi	053
Sensor 8	PEDOT:PSS	2.000 rpm	112
Sensor 9	PANI/PEDOT:PSS	10 Bi	033

Tabela 3-10 - Materiais, parâmetros e espessura dos filmes usados no nariz.

Respostas típicas dos sinais dos sensores obtidos nesse experimento são mostradas na Figura 3-46, onde a câmara é preenchida com ar e ar saturado com o perfume CK\_One.



Figura 3-46 – Respostas elétricas típicas para diferentes sensores submetidos a ar e ar saturado com o analito.

Todos os dados utilizados para a obtenção do PCA foram coletados no mesmo dia, a fim de evitar uma discriminação "virtual" devido a efeitos de degradação desses sensores. Utilizou-se o software MATLAB para realizar o PCA.

Duas técnicas de normalização foram usadas, a normalização tradicional e uma normalização proposta por Kermani, como descrito a seguir.

Na normalização tradicional os valores absolutos de capacitância e resistência são normalizados utilizando a equação 2, onde cada valor é subtraído e dividido pelo valor inicial.

$$X_{norm} = \left(\frac{X_j - X_{ini}}{X_{ini}}\right)$$
(2)

sendo X<sub>i</sub> é a medida de número *j* e X<sub>ini</sub> é o valor inicial.

Após aplicar a normalização tradicional, os dados foram analisados pela técnica de PCA. O *score plot* da PCA dos dados de capacitância normalizados (Figura 3-47) mostra um melhor agrupamento (i.e., pequena variabilidade intra-fragrâncias comparada a variabilidade inter-fragrância) quando comparado com o *score plot* dos valores de resistência (Figura 3-47). Pode-se ainda notar que os grupos das fragrâncias Tazo e CK One mostraram as maiores distâncias em relação às demais, tanto em resistência elétrica quanto em capacitância.



Figura 3-47 – PCA das medidas de resistência elétrica das fragrâncias e de etanol.



Figura 3-48 – PCA das medidas de capacitância das fragrâncias e de etanol.

Como indicado no trabalho de KERMANI et al.<sup>99</sup> é possível minimizar o efeito da concentração dos compostos voláteis dividindo a resposta de cada sensor em um tempo específico pela média das respostas de todos os sensores no mesmo instante. Na técnica de KERMANI, a normalização ocorre segundo a equação que segue:

$$X_{norm,j} = \left(\frac{X_j}{\sum_{N} X_i} N\right)$$
(3)

Na qual  $X_j$  é o valor do sensor *j* e N é o número de sensores; todos os valores sendo coletados no instante *t*.

Ao aplicar essa técnica de normalização, a capacidade de discriminação (Figura 3-49a e b) diminuiu quando comparada à técnica convencional de normalização. Aparentemente a concentração individual dos compostos contribui para uma melhor discriminação tanto em capacitância quanto em resistência. Os agrupamentos deixaram de existir havendo sobreposição de diferentes grupos de analitos. Por outro lado, é interessante notar que os grupos de etanol e CK One continuam próximos e agrupados, tanto em resistência quanto em capacitância, mostrando uma semelhança importante entre esses dois grupos.



Figura 3-49 – PCA dos resultados normalizados por KERMANI a partir da a) resistência b) capacitância das cinco fragrâncias e etanol.

Após a análise por PCA, os dados foram submetidos a uma rede neural artificial do tipo multilayer perceptron para avaliar sua capacidade de discriminação.

Cada sensor representou uma entrada, cada analito uma saída e entre as duas camadas, variou-se o número de neurônios.

A Figura 3-50 mostra a influência do número de neurônios e da função de ativação no índice de classificação. Para os dados obtidos a partir das cinco fragrâncias analisadas, metanol, etanol e água, a melhor arquitetura obtida foi para a função *tansig*, 9-30-8 onde 9 são as entradas, 8 as saídas (correspondente ao número de classes) e 30 neurônios na camada escondida.

É importante avaliar a reprodutividade desses resultados, pois em uma aplicação comercial o conjunto de dados é escolhido aleatoriamente bem como a inicialização dos parâmetros das redes neurais. Nosso melhor resultado foi de 91,4% de classificações corretas, enquanto a média de 100 procedimentos de treinamento aleatórios mostrou uma média de 67% de classificações corretas no conjunto de testes. Resultados obtidos por KERMANI et al., em outro trabalho<sup>100</sup>, mostram um índice médio similar de 67% de classificações corretas para diferentes perfumes.





A análise por RNAs dos valores de capacitância não mostrou um alto grau de classificação nem a análise usando os valores normalizados através da técnica de KERMANI<sup>99</sup>. O desempenho das RNAs para ambos os casos foi de 15% e 40% pior do que para os valores de resistência, respectivamente.

O processo de normalização desempenha um importante papel no desempenho das MLPs<sup>101</sup> e neste estudo a influência das concentrações individuais aumentou o poder de discriminação das arquiteturas de RNAs.

Os *loading plots* do PCA obtidos pelos dados da resistência e capacitância (normalizados pela técnica padrão e técnica de Kermani) são mostradas na Figura 3-51. Pode-se ver que ao aplicar a técnica de normalização de KERMANI, a capacidade de discriminação de cada sensor é ligeiramente reduzida, mostrando uma capacidade de discriminação semelhante a outro sensor (e.g. sensores PDT-1000 e PDT-3000 se aproximando do sensores P3HT-1000 e POMAPPY-20B-3 na capacitância) . Os sensores PDT-1000 e PDT-3000 são feitos com os mesmos materiais, porém, diferem em espessura e assim, discriminam similarmente na técnica de normalização padrão. Quando a técnica de Kermani é aplicada para resistência, esses mesmos sensores se dividem em dois diferentes grupos correlacionando com outros materiais/estruturas. Essa é uma evidência importante que o binário concentração/composto volátil é relevante para o processo de discriminação.



Figura 3-51 – *Loading plots* normalizados por: normalização padrão a) resistência b) capacitância; e pela técnica de KERMANI c) resistência d) capacitância.

# 3.3 Medidas de SPME-GC-MS

Para todas as cinco fragrâncias um total de 54 compostos puderam ser identificados por cromatografia. Os 25 picos com maior área relativa de pico são mostrados na Figura 3-52. É interessante notar que as cinco fragrâncias poderiam ser discriminadas uma das outras baseado na presença de compostos específicos para certas fragrâncias e também baseados nas diferenças de concentrações (Figura 3-52).



Figura 3-52 – 25 picos com maior área de pico relativa das cinco diferentes fragrâncias (os nomes dos compostos encontram-se em inglês para referência ao banco de dados do NIST).



Figura 3-53 – PCA das medidas de SPME-GC-MS das cinco fragrâncias.

A comparação entre os *score plot*s obtidos por PCA e pelo nariz eletrônico evidencia um resultado agradavelmente surpreendente. O nariz eletrônico consegue discriminar de maneira similar à cromatografia gasosa. Em ambos os *score plot*s (Figura 3-47 e Figura 3-53) os perfumes CK One e Tazo estão bem separados de todos enquanto um grupo se formou com o Eternity, Kris e Lagoa. Obviamente a técnica de cromatografia é muito mais poderosa no processo de discriminação, isso porque, não só detecta todos os compostos presentes como também determina suas intensidades. É muito importante constatar que um conjunto de sensores de polímeros condutores consegue identificar as diferenças que tornam dois dos três perfumes bem diferentes dos outros e ainda, agrupa os três perfumes mais semelhantes, sem com isso, perder o poder de separação dos mesmos.

NEGRI<sup>27</sup> et al., com objetivo de identificar diferentes fragrâncias, utilizou um nariz eletrônico composto por sensores de SnO<sub>2</sub> com um viés de detectar a presença de um composto "estranho" em diferentes concentrações. A comparação com a técnica de cromatografia não mostrou semelhanças de separação, inclusive, não separando concentrações menores do que 1% em massa do tal composto. Embora o nariz eletrônico mostrado tenha discriminado entre álcoois, fragrância pura e fragrância com diferentes concentrações de 2-(1-mercapto-1-metiletil)-5-metill-

ciclohexanona não foi possível obter uma classificação entre as diferentes classes. Segundo o autor, as técnicas de nariz eletrônico, GC-MS e técnicos painelistas não são competitivas, mas ao mesmo tempo não puderam ser complementares ou substitutivas.

Através da análise dos perfumes foi possível comparar medições de resistência elétrica e capacitância dos polímeros condutores como um nariz eletrônico. A variação relativa de resistência mostrou-se ser cem vezes maior do que a variação relativa de capacitância. Embora exista essa imensa diferença, foi possível usar os dois tipos de informação elétrica para discriminar as diferentes fragrâncias. A técnica de normalização que minimiza os efeitos das concentrações gasosas dos compostos voláteis reduziu o poder de discriminação do PCA e das redes neurais artificiais. Mais ainda, as mesmas fragrâncias foram analisadas por cromatografia gasosa resultando na identificação de 54 compostos diferentes. As análises por PCA mostraram que os sensores podem discriminar similarmente a técnica de cromatografia.

## 3.4.7 Análise de cachaça

A cachaça é a terceira bebida alcoólica mais consumida no mundo, com produção estimada de 3 bilhões de litros ao ano, sendo o Brasil o maior produtor. O decreto presidencial 73.267 de 06/07/1973 dispõe sobre o conteúdo e comercialização de cachaças e aguardentes, estabelecendo limites mínimos do teor alcoólico (evitar cachaças "batizadas" com água), quantidade de impurezas totais voláteis "não álcool", aditivos acidentais e parâmetros como rotulagem. Segundo a instrução normativa no. 13 de 29/06/2005 do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), a graduação alcoólica da cachaça deve estar entre 38 e 48% em volume (20°C) enquanto a aguardente deve estar entre 28 e 54% em volume (20°C).

A fim de continuar o estudo entre capacitância e resistência como parâmetro para discriminação de compostos voláteis resolveu-se analisar diferentes tipos de cachaça e suas adulterações com água. O arranjo experimental "arranjo 1" foi utilizado nessa parte do trabalho, enquanto que a Tabela 3-11 mostra os sensores utilizados.

Número	Material (s)	Parâmetros	Espessura (nm)
Sensor 1	PEDOT:PSS	3.000 rpm	59
Sensor 2	PAni-PEDOT:PSS	20 Bi	49
Sensor 3	Pani-FTC	20 Bi	40
Sensor 4	POMA_FTC	20 Bi	42
Sensor 5	PAni-PEDOT:PSS	10 Bi	22
Sensor 6	PEDOT:PSS	2.000 rpm	67
Sensor 7	PAni-PPY	20 Bi	34
Sensor 8	POMA-PEDOT:PSS	20 Bi	39
Sensor 9	POMA-PPY	20 Bi	36

Tabela 3-11 - Materiais, parâmetros e espessura dos filmes usados no nariz para análise da cachaça.

Três cachaças de fabricação nacional foram adquiridas de um supermercado local e abertas minutos antes das análises serem realizadas<sup>a</sup>. A ordem das cachaças analisadas foi estabelecida de acordo com o preço de compra, provável indicação de qualidade, sendo nomeadas como cachaça 1, cachaça 2 e cachaça 3, onde a cachaça 1 possui o maior preço.

Uma alíquota de 30 mL de cada cachaça foi colocada no interior do kitassato para que o ar fosse borbulhado e saturado, arrastando os analitos para o interior da câmara de análise.

A Figura 3-54 mostra o valor de resistência elétrica dos sensores normalizada para a cachaça 1, em cinco diferentes ciclos. É notada a diferença de sensibilidade dos sensores de PEDOT:PSS apresentando variações de 3,5 vezes seu valor inicial(sensor 6) e 50% seu valor inicial (sensor 1). Por outro lado, a figura mostra uma deriva no retorno da terceira e quarta medição em relação ao valor inicial. Esse efeito pode ser fruto de uma constante desorção de material volátil, o qual poderia estar adsorvido nos filmes poliméricos.

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> As cachaças são das marcas "51", Velho Barreiro e Corote, respectivamente.



Figura 3-54 – Resistência elétrica normalizada em função do tempo para diferentes ciclos de ar e ar borbulhado na cachaça 1.

A Figura 3-55 apresenta três situações distintas. No gráfico "a", as três cachaças foram medidas e analisadas em sua forma "pura" enquanto que no gráfico "b" as mesmas haviam sido adulteradas com água na proporção de 25% em volume e no último gráfico ("c"), 50% em volume de água. Em todos os casos a variação da resistência elétrica mostrou-se um parâmetro eficaz para separar os diferentes analitos, mesmo adulterados, em mesma proporção. O gráfico "b" da Figura 3-55 possui uma distância inter-classes maior do que no caso das cachaças puras enquanto que ao se adulterar em 50% em volume de água a dispersão intra-classe aumentou consideravelmente. Na composição natural da cachaça, o teor de água encontra-se em torno de 60% em volume, valor consideravelmente alto. Ao adicionar mais água os sensores foram capazes de continuar discriminando as três cachaças de marcas diferentes. É importante perceber que as cachaças não são diferenciadas apenas pela quantidade de água, fato conhecido que afeta significativamente a resposta dos sensores, mas são diferenciadas por compostos aromáticos originados no processo de fabricação. A forma de apresentação das classes através de elipsóides volumétricas será detalhada no item 3.4.8 – Análise de vinhos.



Figura 3-55 – *score plot* dos dados de resistência elétrica para três diferentes cachaças a) pura b) adulterada 25% c) adulterada 50%.

A comparação de mesma cachaça com diferentes teores de água é apresentada na Figura 3-56. No gráfico "a", a cachaça 1 apresentou uma maior dispersão para a adulteração em 25% enquanto que ao se adicionar mais 25% em água a dispersão é novamente reduzida. A distância inter-classes é maior para a cachaça pura, o que também acontece para a cachaça 2, mas não para a cachaça 3. Se essa observação for relacionada com a qualidade, pode-se presumir que a cachaça 3 possui um teor inicial maior de água, enquanto que as outras duas são mais afetadas pela adição de água.



Figura 3-56 – *score plot* dos dados de resistência elétrica para diferentes concentrações de água (original, 25% e 50%) a) cachaça 1 b) cachaça 2 c) cachaça 3.

Em uma terceira PCA, todos os dados de resistência elétrica foram analisados simultaneamente, resultando na Figura 3-57. Novamente o nariz eletrônico mostra um bom poder de discriminação, com separações significativas entre as classes. No caso da cachaça 3 pura e adulterada em 25%, há uma sobreposição entre classes, provavelmente devido à qualidade, conforme explicado anteriormente. No caso da adulteração em 50% as cachaças 1 e 2 sofreram sobreposição de classes, quando são analisados a primeira e segunda componente principal. No entanto, a cor da elipsóide está relacionada a terceira componente principal onde quanto mais azul menor o valor da PC3 e quanto mais vermelho, maior o valor de PC3. Dessa maneira, pode-se ver que há uma diferenciação em



relação a essa componente, mesmo com classes aparentemente sobrepostas no plano PC1-PC2.

Figura 3-57 - score plot dos dados de resistência elétrica para diferentes cachaças e teores de água.

A análise das componentes principais para os dados de capacitância (Figura 3-58) mostra uma ligeira melhora em relação à separação interclasses quando comparados a PCA relativa à resistência elétrica. Da mesma forma como ocorrido com os dados de resistência, a adulteração em 25% em volume de água mostrou a maior distância de separação entre todas (gráfico "b"). As maiores dispersões, no entanto, ocorreram para as cachaças em seu estado não adulterado ("puro", visto no gráfico "a") o que, no caso da resistência elétrica tomada como parâmetro, ocorreu para as cachaças adulteradas com 50% de água em volume.



Figura 3-58 - *score plot* dos dados de capacitância para diferentes tipos de cachaça a) pura b) adulterada em 25% c) adulterada em 50%.

A partir dos dados de capacitância, a comparação entre as cachaças puras e adulteradas mostraram menores dispersões nos dados (Figura 3-59), quando comparado com os dados de resistência elétrica. No caso da cachaça 1, tida como de melhor qualidade, a maior dispersão aconteceu para a primeira classe, do analito puro. Por outro lado, as distâncias de separação interclasses seguiram o mesmo padrão da resistência elétrica, onde para a cachaça 1 e 2 a pura encontrava-se mais distante das adulteradas enquanto a cachaça 3, dita de baixa qualidade, teve um padrão diferente (Figura 3-59). Por este critério, tanto a medida em capacitância quando em resistência apresentam o mesmo comportamento, o que leva a



conclusão que, para esse sistema sensores/analito, os dois métodos são equivalentes.

Figura 3-59– *score plot* dos dados de capacitância para diferentes concentrações de água a) cachaça 1 b) cachaça 2 c) cachaça 3.

Da mesma forma que para o caso da resistência elétrica, o conjunto de todas as medidas também foi analisado pela técnica PCA, o qual é apresentado na Figura 3-60. Pela observação da primeira e da segunda componente principal as três cachaças adulteradas em 50% estão sobrepostas. Nota-se, porém, que 98% dos dados são explicados pelas duas componentes.



Figura 3-60 - score plot dos dados de capacitância para diferentes cachaças e teores de água.

Ao fazer girar o *score plot* da Figura 3-60, obtém-se a Figura 3-61, em que todas as classes se mostram separadas. Mesmo exibindo a terceira componente principal para os dados de resistência elétrica, não foi possível separar completamente todas as classes como no caso da capacitância.



Figura 3-61 – *score plot* dos dados de capacitância com 3 componentes principais para diferentes cachaças e teores de água.

É interessante notar que a separação em 3 componentes obtidas a partir da capacitância também separa em três grandes classes relativas a porcentagem de adulteração (Figura 3-62). Além disso, as classes evoluem gradualmente de pura para adulterada em 50%.



Figura 3-62 – *score plot* dos dados de capacitância com 3 componentes principais para diferentes cachaças e teores de água; detalhe das macro-classes verde - pura; amarela - adulterada 25%; vermelha - adulterada 50%.

## 3.4.8 Análise de vinhos

Na literatura é comum encontrar artigos sobre narizes eletrônicos caracterizando diferentes tipos de vinho. Nesse trabalho, utilizamos vinhos como analitos por duas importantes razões: possibilidade de comparar com outros trabalhos da literatura e analisar um sistema de analitos bem semelhantes, porém, com diferenças perceptíveis ao paladar humano. Além desses objetivos, buscou-se nessas análises estudar os sensores fabricados pelas duas diferentes técnicas de deposição. Conforme já mencionado anteriormente, trabalhos de GUADARRAMA<sup>35</sup> e DE SOUZA<sup>102</sup> são exemplos de narizes eletrônicos feitos com polímeros condutores para discriminar diferentes vinhos. Enquanto no trabalho deles o foco se deu na aplicação, essa parte do trabalho visa comparar os diferentes sensores - feitos pelas diferentes técnicas – e estudar seu potencial como uma tecnologia de sensores de gases.

Os sensores foram produzidos a partir da técnica de *spin coating* e de automontagem, conforme descrito previamente na metodologia. Os parâmetros de deposição dos depositados por *spin coating* encontram-se na Tabela 3-12 enquanto que os parâmetros daqueles depositados por automontagem são vistos na Tabela 3-13.

Tabela 3-12 - Parâmetros de deposição dos sensores por spin coating (tempo: 30 s; concentração 12 mg/ml para POMA e como recebido para PEDOT:PSS)

Sensor	Material	Velocidade de rotação (rpm)	Espessura (nm)
POM_1	POMA	1.000	118
PDT_1000	PEDOT:PSS	1.000	188
PDT_1500	PEDOT:PSS	1.500	136
PDT_3000	PEDOT:PSS	3.000	65

Tabela 3-13 - Parâmetros de fabricação dos sensores por LBL (pH 2.7; tempo de imersão: 3 min; velocidade de imersão e emersão: 180 mm/min).

Sensor	Material	Número de Bicamadas	Espessura (nm)
Pani_PPY_20B1	PANI – PPY	20	56
POMA_FTC_20B3	POMA – Ftalocianina Ni	20	53
Pani_FTC_20B3	PANI – Ftalocianina Ni	20	51
Pani_PPY_10B1	PANI – PPY	10	39
Pani_PDT_20B2	PANI – PEDOT:PSS	20	49
Pani_PDT_10B2	PANI – PEDOT:PSS	10	37
Pani_PDT_15B1	PANI – PEDOT:PSS	15	43

Para a realização das medidas os sensores foram mantidos na câmara cilíndrica de vidro (arranjo experimental utilizado no MeBios, KUL, Bélgica) e as medidas elétricas foram obtidas a partir do sistema eletrônico de medidas "GEM-Nose".

Três variedades de vinho de mesmo cultivar, *Chardonnay*, denominados como *Chablis* foram selecionadas pela suas aparentes semelhanças. Os três vinhos foram vinificados na vinícola Long-Depaquit (grupo Bichot), e são de três denominações *Chablis* diferentes: "AOC Chablis Village" - 2007, "AOC Chablis 1<sup>er</sup> cru Les Vaucopains"- 2006 e "AOC Chablis grand cru Les Clos" – 2006.

Alíquotas de 40 mL foram separadas de cada garrafa e colocadas em tubos *falcon* de 50 mL e rapidamente congelados em nitrogênio líquido. Essas amostras foram então armazenadas a -80ºC até o momento dos ensaios.

Para facilitar a identificação nos gráficos que seguem, foram denominados como vinho 1 o "AOC Chablis Village"; vinho 2 o "AOC Chablis 1<sup>er</sup> cru Les Vaucopains" e vinho 3 o "AOC Chablis grand cru Les Clos".

Durante as medidas com o GEM-Nose, ar seco foi usado como gás de purga e arraste, nesse caso sendo borbulhado sobre as amostras para transportá-las para a câmara de análise. Dez ciclos foram repetidos para cada seqüência a fim de se observar a reprodutibilidade dos sensores. O fluxo foi mantido constante em 500 mL/min durante a injeção da mistura ar/analito.

A análise das componentes principais foi realizada para os dados do GEMnose e os obtidos por GC-MS. Os dados do GEM-nose foram centralizados na média e normalizados pelo desvio-padrão, enquanto os dados de GC-MS foram apenas centralizados na média.

A Figura 3-63 mostra uma resposta elétrica típica para os onze sensores submetidos a uma amostra de vinho. Observa-se que sensores de PEDOT:PSS preparados por *spin coating* respondem mais intensamente que os outros sensores. Essa diferença é relacionada à quantidade de água presente nos vinhos, em torno de 80%. Trabalhos anteriores<sup>103</sup> mostraram a forte influência de água nesse material polimérico levando a variações de resistência de mais de 400%. É interessante notar que alguns sensores, como os de PAni/PEDOT:PSS mostram um comportamento cinético diferente. As características dos sensores influenciam a variação máxima de intensidade e sua cinética (forma e os parâmetros).



Figura 3-63 – Resistência elétrica em função do tempo de diferentes ciclos de ar seco e ar seco carregando os compostos voláteis do vinho 1.

A fim de comparar os filmes de *spin coating* com os filmes automontados, a resposta de cada sensor foi dividida pela sua espessura. Os sensores produzidos pela técnica de *spin coating* mostraram uma variação média da resistência de 187% enquanto os sensores automontados mostraram uma variação de 96%.

Os dados de resistência elétrica foram analisados por PCA (Figura 3-64). As três denominações puderam ser bem discriminadas usando os onze sensores. O *loading plot* da PCA (Figura 3-65) mostra que quase todos os sensores contribuem para o processo de discriminação dos vinhos. Sensores feitos por *spin coating* como PEDOT\_1000 e POMA\_1000 tem uma grande correlação com a primeira e a segunda componente principal enquanto sensores feitos por automontagem como PAni/PDT\_20B e POMA/FTC\_20B são fortemente correlacionados apenas com a primeira componente principal (Figura 3-65). A observação do *loading plot* permite a seleção dos sensores mais adequados para uma aplicação específica (i.e. sensores com altos fatores de correlação). Nesse caso, como esperado, sensores feitos com materiais similares (e.g PAni/PEDOT) exibem fatores de correlação similares.

Pode-se ver que embora grandes variações de intensidade foram observadas para os sensores de PEDOT:PSS na Figura 3-63, sensores com pequenas variações também são importantes discriminadores (Figura 3-65). Possuir sinais de alta intensidade não significa necessariamente uma alta capacidade de discriminação, principalmente devido a técnica de normalização empregada.

A quantidade de água presente nos vinhos aumenta a resposta do PEDOT:PSS, mas a capacidade de discriminação está relacionada a quantidade total de voláteis nos vinhos, o que produz pequenas diferenças em intensidades máximas para todos os sensores.



Figura 3-64 – *Score plot* do PCA a partir dos dados do GEM-Nose onde o vinho 1 é "AOC Chablis Village"; vinho 2: "AOC Chablis 1er cru Les Vaucopains" e vinho 3: "AOC Chablis grand cru Les Clos".



Figura 3-65 Loading plot dos dados do GEM-Nose para o caso dos vinhos.

Nas medidas de GC-MS quarenta e sete compostos foram identificados no aroma dos vinhos analisados. Usando a concentração relativa de todos os compostos, os três tipos de vinhos puderam ser claramente discriminados (Figura 3-66). Essa discriminação é devido a diferenças de concentração dos compostos aromáticos bem como a presença de certos compostos específicos em um certo vinho. 2-n-butilfurano, por exemplo, foi encontrado apenas no "AOC Chablis grand cru Lês Clos", enquanto que etil3-hidroxihexanoato só pôde ser detectado no "AOC Chablis Village". Mais ainda, 3-hidroxi-2-butanona, benzaldeido e 2-nonanona só estavam presentes no "AOC Chablis Village" e "AOC Chablis 1<sup>er</sup> cru Lês Vaucopains" e 2-nonanol apenas no "AOC Chablis 1er cru Lês Vaucopains" e no "AOC Chablis grand cru Lês Clos".

A comparação dos PCAs dos dados do GEM-nose e do GC-MS mostra que os três vinhos podem ser discriminados de uma forma similar (Figura 3-66). A distância entre as classes (i.e. denominações dos vinhos) tem relações similares, com o vinho 1 distante do vinho 3 em ambos os casos, enquanto o vinho 2 se encontra entre eles. Esse resultado está de acordo com o resultado obtido para os



Figura 3-66 – Comparação entre os PCAS dos dados do GEM-Nose e dos dados de GC-MS; onde vinho 1 é "AOC Chablis Village"; vinho 2: "AOC Chablis 1er cru Les Vaucopains" e vinho 3: "AOC Chablis grand cru Les Clos".

RIUL Jr. et al. <sup>104</sup> utilizaram sensores de polímeros condutores automontados e depositados por LB em uma língua eletrônica para avaliar vinhos. Em seu trabalho, o uso de uma língua eletrônica mostrou um excelente resultado de discriminação,
separando vinhos de mesmos produtores e mesmas safras. Por outro lado, no trabalho de PENZA e CASSANO<sup>25</sup>, vinhos foram analisados por um nariz eletrônico feito a partir de sensores de óxidos metálicos. Naquele trabalho, a discriminação entre diferentes tipos de vinhos, como brancos, *rosés* e tintos mostrou sobreposição de classes. Conforme descrito pelos pesquisadores, além da sobreposição dos tipos de vinhos, vinhos de mesma natureza (i.e. tintos) não conseguiram ser discriminados dentro da mesma classe, devido a baixa concentração de compostos aromáticos e grande quantidade de compostos interferentes (álcoois). Para conseguir melhorar a discriminação de vinhos a partir de narizes eletrônicos de polímeros condutores, GUADARRAMA utilizou a técnica de SPME para aumentar a relação entre voláteis e os álcoois<sup>35</sup>, o que em nosso trabalho, mostrou-se desnecessário.

Dessa maneira, o fato de ser possível, neste trabalho, discriminar três vinhos tintos de mesma produção pelos seus aromas (sem contato direto com o líquido), sem o uso de SPME, mostra a capacidade dos polímeros condutivos estudados nesse trabalho, como sistemas de discriminação por amostragem gasosa.

Uma forma interessante de se apresentar os *score plot*s dos PCAs, bem como utilizar critérios de classificação é através do cálculo dos desvios-padrão dos dados e medida das distâncias entre classes.



Figura 3-67 - *Score plot* dos dados obtidos pelo GEM-Nose com a) desvios padrões calculados para a primeira e segunda componentes principais b) visualização com elipsóide.

A Figura 3-67a) mostra as médias e desvios padrões dos dados obtidos com o uso do GEM-Nose. A forma de visualizar um *score plot* pelas barras de erro apresenta, de uma maneira mais limpa, o mesmo resultado. Observando ainda a mesma figura, é possível notar que a dispersão dos dados intraclasses é alta quando comparado aos dados obtidos para os perfumes. Por outro lado, em nenhum momento houve sobreposição de classes, o que indica um bom sistema de discriminação, como o encontrado pela língua eletrônica de RIUL Jr.<sup>104</sup>. A partir das médias, foi feito o cálculo das distâncias inter-classes (vinhos), que se encontram na Tabela 3-13.

	Vinho 1	Vinho 2	Vinho 3	Média
Vinho 1	0	3,966	4,695	2,887
Vinho 2	3,966	0	3,003	2,323
Vinho 3	4,695	3,003	0	2,566

Tabela 3-14 - Distância entre classes obtidas a partir do scoreplot dos vinhos (GEM-Nose)

O vinho 1 apresenta a maior média de distâncias o que implica em estar mais afastado do conjunto enquanto que o vinho 2 apresenta a menor média de distâncias. Essa análise de distância está implicitamente associada com a semelhança de um analito em relação aos outros. Assim, a distância medida é um bom parâmetro quantitativo para identificar amostras com características semelhantes, o que não é possível através de análise qualitativa e visual. Para avaliar outras amostras de vinho (comparativamente a essas classes) bons critérios seriam a distância até os centros das distribuições e estar ou não presente na elipsóide traçada pela distribuição dos dados (Figura 3-67).

Com o intuito de selecionar a região do espaço pertencente a uma mesma classe adotou-se como parâmetro de visualização a criação de uma elipsóide, onde seu volume é o menor possível ao mesmo tempo que engloba todos os pontos da classe. O cálculo dessa elipse é baseado no algoritmo de Khachiyan<sup>105, 106</sup>, onde um método numérico é necessário para encontrar a elipse desejada. Essas elipses também são conhecidas como *minimum volume enclosing ellipsoids* e são usadas em diversas aplicações como reconhecimento de padrões, geometria convencional e estatística.

Após o cálculo, as elipses são traçadas nos score plots onde sua cor tem relação direta com a terceira componente principal. Nessa escala de cores, o

vermelho representa o maior valor, passando pelo laranja, amarelo, verde, ciano até azul, o qual representa o menor valor da PC3.

### 3.4.8.1 Redes Neurais Artificiais

Do conjunto de dados obtidos a partir do nariz eletrônico, 49 dados foram separados em duas classes: 34(75%) para treinamento e 11(25%) para teste. 100 treinamentos aleatórios foram conduzidos a fim de verificar o poder de discriminação da rede neural. Foram testados diferentes números de neurônios na camada escondida. Como parâmetro final foi escolhido o número de 10.000 treinos.

A Figura 3-68 mostra a porcentagem de classificações corretas em função do número de neurônios na camada escondida. Um número menor do que três neurônios apresenta um baixo índice de acertos, pois não há número suficiente para representar a quantidade de classes (três vinhos) enquanto que um número muito elevado de neurônios não generaliza bem, tornando muito específico para o conjunto de treinamento<sup>66</sup>.



Figura 3-68 - Porcentagem de classificações corretas em função do número de neurônios para os dados obtidos dos vinhos

Enquanto em um sistema do tipo língua eletrônica usada para discriminar vinhos seja possível ter um índice próximo a 100% nas simulações, com uso de arquitetura formada com mais que 5 neurônios na camada escondida<sup>104</sup> em trabalhos anteriores, como o de PENZA e CASSANO com uso de nariz eletrônico e analise PCA indicou taxa de acertos próxima a 70%.

É interessante notar que em nosso trabalho o valor médio de classificações corretas foi de 96%, apresentando resultados de treinamentos com 100% de classificações corretas.

### 3.4.9 Análise de suco de maçã

Após a realização de medidas bem sucedidas com três tipos de vinho de mesma variedade e produção, passamos para a análise de sucos de frutas, no caso sucos de maçã de produção belga. Os sucos de maçã produzidos na Bélgica são distintos em qualidade, onde o suco de uma determinada marca (aqui denominado como suco 1) é considerado de melhor qualidade (com quantidade significativa de polpa), enquanto que o suco de uma segunda marca (suco 2) é considerado um suco de qualidade média, com textura menos aveludada e encorpada que o primeiro. Já o suco de uma terceira marca (suco 3) é um suco industrializado, produzido em larga escala e tido como popular<sup>b</sup>.

A partir dos cromatogramas obtidos podemos perceber que há uma diferença considerável em intensidade dos aromas voláteis e quantidade de aromas quando se compara o suco 3 com os outros dois sucos (Figura 3-69).



Figura 3-69 - Cromatogramas dos sucos de maçã a) suco 1 b) suco 2 c) suco 3

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Os sucos são das marcas Appelsientje, Jonapress e Minutemaid, respectivamente.

Sensor Nr	Sensor	Material	Técnica de deposição/ Parâmetros	Espessura (nm)
1	POMFTC 20B3	POMA-FTC	LBL: 20 bicamadas	53
2	POMPPY 10B1	POMA-PPY	LBL: 10 bicamadas	17
3	POMA1000 PH0.8_3	POMA	Spin Coating: 1.000 rpm	115
4	PANIPPY 10B1	PAni – PPY	LBL: 10 bicamadas	37
5	PDT1000U1	PEDOT:PSS	Spin Coating: 1.000 rpm	180
6	PDT3_8	PEDOT:PSS	Spin Coating: 3.000 rpm	67
7	PANIPDT 20B_2	PAni-PEDOT	LBL: 20 bicamadas	49
8	PANIPDT 20B3	PAni-PEDOT	LBL: 20 bicamadas	54
9	PANIPPY 20b3	PAv-PPY	LBL: 20 bicamadas	39
10	PDT15_9a	PEDOT:PSS	Spin Coating: 1.500 rpm	136

Tabela 3-15 - Parâmetros de fabricação dos sensores (LBL: pH 2.8; tempo de imersão: 3 min; velocidade de imersão e emersão: 180 mm/min - *Spin coating*: 30s).

Os sensores utilizados nesse nariz eletrônico encontram-se na Tabela 3-15.

A análise das componentes principais Figura 3-70 revela que diferentemente dos perfumes e dos vinhos, os sucos de maçã tiveram menor separação entre as três classes. De qualquer forma, através da observação da cor das elipsóides é possível ver que o suco de maçã 3 (applejuice 3) encontra-se bem distante em relação a terceira componente principal, por apresentar cor vermelha (altos valores de PC3) enquanto que as regiões das outras elipsóides, próximas a essa classe apresentam cor azul (baixos valores de PC3). O *loading plot* dos dados do GEM-Nose mostra contribuições significativas para grande parte dos sensores, cada qual contribuindo para a primeira componente, segunda ou para ambas (Figura 3-70).

Os sensores obtidos por *spin coating* de PEDOT:PSS estão mais relacionados com o suco 1, juntamente com os sensores de PAni/PPY. Os sensores de PAni/PEDOT:PSS apresentam correlação negativa contribuindo para a discriminação do suco 1 em oposição aos filmes de PEDOT:PSS por *spin coating*. Enquanto que o sistema POMA/FTC está relacionado com o Suco 1 e 3, o sistema POMA/PPY está em oposição e ele. O fato de mudar o segundo polímero, de PPY para FTC, afeta significativamente o sensor e seu padrão de resposta. Da mesma maneira acontece com os sistemas PANI/PEDOT:PSS e PANI/PPY, gerando oposição de efeitos no *loading plot*. Como esperado, quando sensores LBL são utilizados, a combinação de efeitos gera um terceiro resultado, diferente do comportamento individual de cada polímero.



Figura 3-70 - *Score* e *loading plot* dos dados do GEM-Nose obtidos a partir dos diferentes sucos de maçã.

O score plot obtido a partir da PCA dos dados de cromatografia (Figura 3-71) mostra um padrão diferente do obtido pelo GEM-Nose (Figura 3-70). Para o caso dos sucos, a discriminação pela cromatografia apresenta dispersão bem inferior e separação interclasses muito mais pronunciada. Para o caso do suco 2, a dispersão mostra-se a maior para o GEM-Nose e a menor para a cromatografia.





A porcentagem de classificações corretas por redes neurais aumenta de acordo com o número de neurônios na camada escondida, tendendo a ficar

constante a partir de cinco neurônios (Figura 3-72). O aumento no número de neurônios não melhora a classificação das redes, fornecendo um resultado médio de 89% de classificações corretas. Vale lembrar que esse resultado é a média de um conjunto de 50 treinamentos aleatórios, com inicializações também aleatórias.



Figura 3-72 - Porcentagem de classificações corretas em função do número de neurônios na camada escondida, utilizandos os dados do GEM-Nose obtidos a partir dos sucos de maçã.

#### 3.4.10 Análise de mel

A última análise realizada nesse trabalho consistiu em estudar um nariz eletrônico com polímeros condutores para discriminar diferentes tipos de mel portugueses. As amostras foram cedidas pela Profa. Ana Cristina Figueira, da Universidade do Algarve, com a qual mantemos colaboração. O mel é um produto de grande importância para a economia daquela região de Portugal e é objeto de um expressivo de contrafações. Três grandes produtores cederam amostras sendo nomeadas de "Cachopo", "Pulo do lobo" e "Santa Catarina".

Número	Material (s)	Parâmetros	Espessura (nm)
Sensor 1	PEDOT:PSS	3.000 rpm	59
Sensor 2	PAni-PEDOT:PSS	20 Bi	49
Sensor 3	PAni-FTC	20 Bi	43
Sensor 4	Pani-FTC	20 Bi	40
Sensor 5	POMA_FTC	20 Bi	42
Sensor 6	PAni-PEDOT:PSS	10 Bi	22
Sensor 7	PEDOT:PSS	2.000 rpm	67
Sensor 8	PAni-PPY	20 Bi	34
Sensor 9	POMA-PEDOT:PSS	20 Bi	39
Sensor 10	POMA-PPY	20 Bi	36

Tabela 3-16 - Materiais, parâmetros e espessura dos filmes usados no nariz para análise do mel.

Cinco repetições foram realizadas para cada amostra de mel, enquanto que, por termos recebido duas amostras separadas do mel dito Cachopo, realizamos 10 medições desse último. A Figura 3-73 mostra o *score plot* dos dados normalizados. É possível ver a boa discriminação realizada pelos sensores, para todas as amostras. As amostras do Cachopo foram diferenciadas, mas estão próximas uma a outra, o que permite englobá-las em uma grande classe.

No trabalho de AMPUERO et al.<sup>107</sup>, a classificação de diferentes méis com um nariz eletrônico formado por um espectrômetro de massa mostrou-se eficaz. Utilizando três técnicas de amostragem (estática, por SPME e dinâmica por agulha) a técnica de SPME mostrou a melhor classificação das amostras. Por outro lado, naquele trabalho, além de usarem um nariz eletrônico complexo (espectrometria de massa) e técnicas de amostragem também complexas, foi preciso adicionar água e cloreto de sódio às amostras de mel para que houvesse liberação de voláteis, o que em nosso caso não se mostrou necessário evidenciando a adequação de nossa abordagem.



Figura 3-73 - Score plot e loading plot para as amostras de mel



Figura 3-74 - média e desvio-padrão do *score plot* dos dados obtidos a partir do GEM-Nose para as amostras de mel.

A interposição do *loading plot* sobre o *score plot* revela a correlação entre os sensores e as diferentes amostras. Pode-se ver que os sensores 8, 9 e 10 estão fortemente correlacionados ao mel Santa Catarina e inversamente correlacionados com o mel Cachopo. Nenhum dos sensores, por outro lado, está diretamente correlacionado com o Mel Pulo do Lobo, sendo esse mel discriminado pela correlação negativa do conjunto de sensores.

A análise por redes neurais mostrou um índice médio de classificações corretas na ordem de 90% para cinco neurônios ou mais na camada escondida (Figura 3-75).



Figura 3-75 - Porcentagem de classificações corretas em função do número de neurônios na camada escondida, utilizandos os dados do GEM-Nose para os tipos de mel.

Um número elevado de neurônios não melhora significativamente o resultado, o que está em acordo as outras análises realizadas.

Fica evidente que a técnica de redes neurais é uma ferramenta poderosa para classificação de amostras, discriminando diferentes classes de maneira satisfatória. Índices superiores a 85% de classificações corretas são relativamente fáceis de se obter. Por outro lado, a aplicação da RNA não fornece informações sobre os sensores e suas correlações com os compostos analisados. Essa técnica pode ser utilizada para separar amostras em uma linha de produção, por exemplo, de maneira rápida e eficaz.

A aplicação da PCA permite não só separar as amostras em classes como observar as relações, quando existem, entre os sensores e essas mesmas amostras. Essa técnica amplia a capacidade laboratorial de análise, fornecendo informações complementares à classificação.

## 4 CONCLUSÕES

A construção e a caracterização de um nariz eletrônico feito a partir de polímeros condutores requer o estudo dos filmes poliméricos, análise dos sensores e do sistema de medida, implementação da câmara de medidas e estudo da interação dos sensores com os diferentes analitos.

As simulações realizadas no projeto da câmara de gases mostraram a importância de se utilizar um sistema de geometria cilíndrica e a vantagem de utilizar uma exaustão central. Dessa maneira, os sensores ficam imersos no fluxo gasoso de uma maneira mais uniforme e constante, o que diminui variações intrínsecas ao sistema de gases.

A deposição dos filmes de POMA por *spin coating* mostrou que a etapa de filtragem é indispensável, apesar deste polímero ser conhecido por sua solubilidade em clorofórmio. Durante a deposição houve a formação de ondulações na superfície do filme, o que pode ser explicado pelo efeito Marangoni. Por outro lado, tal efeito ajuda a evidenciar que mesmo em substratos irregulares, como nesse caso, há a formação do filme e de uma superfície relativamente plana, sem replicar o formato irregular do substrato.

A dopagem dos filmes de POMA, realizada da maneira tradicional, apresenta instabilidade em função do tempo, tornando difícil sua reprodutibilidade. Mesmo com o aumento dos níveis de corrente presentes no filme pela dopagem, esse efeito não pode ser mantido de maneira estável, mostrando-se necessário um estudo mais aprofundado dos mecanismos e da realização desse processo de dopagem.

Filmes de P3HT formam superfícies bem homogêneas, mas sem dopagem, mostraram-se muito resistivos. Sua aplicação na detecção de analitos em meio de nitrogênio mostrou-se inadequada, o mesmo que para os filmes não dopados de POMA. Durante esse trabalho não foi possível a realização de um processo de dopagem eficaz, nem sua aplicação em atmosfera de ar o que poderia possibilitar um aumento considerável em sua resposta como sensor de gás.

O PEDOT:PSS possui o melhor recobrimento superficial de todos os polímeros estudados. Em alguns casos, porém, regiões não cobertas podem se formar gerando filmes com baixa reprodutibilidade. O estudo das curvas IxV desse material evidenciou uma baixa reprodutibilidade e grande instabilidade com as medidas. Efeitos de carga e aumento de temperatura pela passagem da corrente elétrica podem ser os responsáveis por esse efeito. No entanto, quando submetidos a correntes alternadas e multiplexadas no tempo, esses filmes mostraram uma boa estabilidade em capacitância e resistência elétrica o que possibilitou sua aplicação como sensores de gases.

Mesmo em atmosfera de nitrogênio esses sensores mostraram-se melhores na detecção de analitos, quando comparados com os filmes de POMA desdopados e P3HT. Seu uso em atmosfera de ar permitiu elevar os níveis de detecção tanto em resistência elétrica quanto em capacitância.

As medidas em ar, com oxigênio, vapor de água e outras substâncias presentes, resultam na diminuição da resistência dos filmes para uma condição suficiente de maneira que os analitos possam ser detectados.

A água afeta significativamente o desempenho desses sensores, mas também ajuda na detecção de adulteração de combustíveis. Conforme demonstrado para os sensores de PEDOT:PSS, o fluxo de gás introduzido está relacionado com a constante de tempo caso o sistema seja modelado como um sistema dinâmico de primeira ordem e não com a intensidade máxima do sinal, o que indica a necessidade de efetuar seu controle durante a interrogação dos sensores.

Os ensaios com as fragrâncias mostraram que a variação em resistência elétrica é muito superior quando comparada à variação em capacitância. Enquanto a variação média em resistência foi de 821% para o etanol, a maior variação média em capacitância foi de 9,3%, também para o etanol. Por outro lado, tanto a resistência elétrica quanto a capacitância apresentaram boa capacidade de discriminação por PCA.

O uso da técnica de GC-MS permitiu comparar o nariz eletrônico com a presença e intensidade de compostos voláteis presentes nos diferentes analitos. A comparação das PCAs de resistência e capacitância mostrou o mesmo comportamento da PCA obtida a partir dos dados de cromatografia. Perfumes discriminados similarmente pelo GC-MS foram também discriminados similarmente pelo nariz eletrônico.

Quando a técnica de normalização proposta por Kermani foi aplicada, o poder de discriminação do sistema diminuiu. Dessa maneira, conclui-se que o binário concentração/composto volátil é relevante para o processo de discriminação. No intuito de continuar a análise sobre capacitância e resistência elétrica, diferentes cachaças foram analisadas. Além do nariz eletrônico discriminar as três diferentes marcas de cachaça, o sistema também distinguiu entre níveis de adulteração diferentes. Tanto resistência quanto capacitância se mostraram bons parâmetros para interrogação dos sensores. Esses resultados não só demonstram o efeito de compostos voláteis sobre os sensores como também justificam a escolha da medição de resistência elétrica como sistema de interrogação.

De maneira geral, concluem-se que embora a variação relativa de intensidade de sinal seja muito maior para a resistência elétrica, ambas as técnicas são similares quanto ao poder de discriminação. Em alguns casos a resistência elétrica mostrouse um pouco melhor (dispersões menores, distâncias interclasses maiores) enquanto que em outros a capacitância apresentou melhores respostas.

Ao aplicar um nariz eletrônico em três vinhos diferentes, produzidos na mesma empresa e "terroir", foi possível avaliar novamente o poder de discriminação do nariz, frente à técnica de cromatografia gasosa. Nesse estudo, o nariz eletrônico desenvolvido foi posto à prova, juntamente com sensores caracterizados anteriormente. Sensores de PEDOT:PSS mostraram maior intensidade de resposta de todos os materiais testados tanto como em filmes por LBL como em filmes por spin coating. Tal efeito pode estar relacionado com o efeito da água naqueles filmes. A cinética dos sensores está principalmente relacionada com os materiais depositados e pode ser um parâmetro importante para o aumento da confiabilidade dos narizes eletrônicos. Embora tenham sido observadas grandes diferenças na intensidade dos sinais, quase todos os sensores mostraram-se bons discriminadores quando analisados os loading plots. Sensores fabricados por spin coating mostraram grandes contribuições nas primeiras e segundas componentes principais. A análise de GC-MS, como técnica de referência, permitiu medir as diferenças entre os perfis de voláteis dos diferentes vinhos, corroborando os resultados de discriminação obtidos pelo nariz eletrônico. A dificuldade em discriminar vinhos de mesma natureza por nariz eletrônico foi minimizada, comparando o desempenho de um nariz eletrônico a outros sistemas de detecção, como a língua eletrônica.

A aplicação em três diferentes sucos de maçã permitiu estudar outro sistema nariz/analito a fim de identificar características dos sensores e sua importância como discriminador.

Por fim, a análise de mel foi realizada a fim de avaliar o sistema nariz eletrônico com um componente pastoso o qual, pela sua natureza, torna o processo de liberação de voláteis mais difícil e com menor intensidade. Mesmo esse sistema apresentou uma separação satisfatória entre as três diferentes classes, com correlações diretas entre os sensores e dois dos méis estudados.

Em todos os casos, exceto para os perfumes, o uso de redes neurais artificiais mostrou um índice médio de classificações corretas da ordem de 90%, com freqüentes desempenhos em 100%. Esse resultado é comparado ao obtido em línguas eletrônicas, onde a natureza de interação é mais estável e controlada. Um número superior a cinco neurônios na camada escondida é suficiente para atingir essa média elevada. A quantidade de dados disponibilizados para teste (separados dos dados de treinamento) bem como as funções de transferência estudadas não influencia significativamente na qualidade do treinamento.

Este trabalho mostra a confecção e análise de sensores poliméricos, um nariz eletrônico de pequenas dimensões, portátil e de baixo custo baseado em polímeros condutivos. Para nortear a concepção do nariz, foi realizado um comparativo entre resistência e capacitância elétricas como parâmetro, sendo escolhida a resistência elétrica. Assim concebido e executado, o nariz eletrônico apresenta poder de discriminação não só comparável ao da técnica de cromatografia gasosa, como também permite discriminar diversos tipos de analitos: perfumes, álcool etílico puro e adulterado, sucos de maçã, vinhos, cachaças e cachaças adulteradas e mel, tanto através da técnica de PCA quanto por redes neurais artificiais.

# 5 TRABALHOS PUBLICADOS NO PERÍODO DESTA PESQUISA

Os resultados obtidos nesse trabalho possibilitaram a submissão e aceitação de diversos trabalhos em congressos internacionais e periódicos, sendo eles:

- LIMA, J. P. H.; T. VANDENDRIESSCHE; FONSECA, F. J.; LAMMERTYN, J.; NICOLAI, B. M.; ANDRADE, A. M. . *Perfume Fragrance Discrimination Using Resistance and Capacitance Responses of Polymer Sensors;* OLFACTION AND ELECTRONIC NOSE: Proceedings of the 13th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose, 2009. v. 1. p. 446-450.
- BAZANI, D L M; LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M.; *MEH-PPV Thin Films for Radiation Sensor Applications;* IEEE Sensors Journal, v. 9, p. 748-751, 2009.
- LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M.; *PEDOT:PSS thin films as gas sensors*, In: 7th Brazilian MRS Meeting, 2008, Guarujá. 7th Brazilian MRS Meeting, 2008.
- LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M.; *Conducting polymers as scent sensors*, Proceedings of IBERSENSOR, São Paulo, Brasil, 2008.
- LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M.; *Electrical and optical response of a conducting polymer gas sensor*, Microelectronics Technology and Devices SBMicro 2008. New Jersey, USA: Electrochemical Society, v1. p 21-26, 2008.
- BRAGA, G. S. ; PATERNO, L. G. ; LIMA, J. P. H. ; FONSECA, F. J. ; ANDRADE, A. M. . Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films. Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems, v. 28, p. 555-562, 2008.
- LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M.; Improvement of polymeric electroluminescent device structures through simulation of UV-Vis absorption spectra of PANI/PVS films. Microelectronics Technology and Devices SBMicro 2007. New Jersey, USA : Electrochemical Society, 2007. v. 9. no.1. p. 207-212.
- LIMA, J. P. H.; FONSECA, F. J.; ANDRADE, A. M.; A percepção do aluno e do professor sobre uma disciplina de engenharia elétrica. In: XXXV Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia, 2007, Curitiba. Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia. Curitiba : dvd/cd/Graffiti, 2007.
- LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M. . Conducting polymer low cost optical sensor for methanol detection. In: 6th Brazilian MRS Meeting – 6° Encontro SBPMAT, 2007, Natal. 6 Encontro da SBPMAT 2007, 2007.
- BRAGA, G. S.; LIMA, J. P. H.; PATERNO, L. G.; FONSECA, F. J.; ANDRADE, A. M. . Study on the stability of self-assembled films used as chemical sensors in an electronic tongue system. In: 6th Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal. 6th Brazilian MRS Meeting, 2007.
- BRAGA, G. S. ; LIMA, J. P. H. ; PATERNO, L. G. ; FONSECA, F. J. ; ANDRADE, A. M. Automated deposition system for improved repeatability and reproducibility of layer-by-layer

nanostructured films characteristics. In: 6th Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal. 6th Brazilian MRS Meeting, 2007.

- DOS SANTOS, H. A.; LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M. . Polymer radiation dosimeter fabrication using the inkjet technique. In: 6th Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal. 6<sup>o</sup> encontro da SBPMAT 2007.
- D L M BAZANI ; LIMA, J. P. H. ; ANDRADE, A. M. . *MEH-PPV thin-films for radiation sensors applications*. In: 6th Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal. 6° Encontro da SBPMAT 2007.
- LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M. . Simulation of UV-Vis absorption spectra of PANI/PVS used for enhance polymeric electroluminescent devices. In: 5th Brazilian MRS Meeting, 2006, Florianópolis. 5th Brazilian MRS Meeting, 2006.

# 6 REFERÊNCIAS

<sup>1</sup> DEISINGH, A. K.; STONE, D. C.; THOMPSON, M.; *Applications of electronic noses and tongues in food analysis*, International Journal of Food Science and Technology, **39** (2004) 587-604.

<sup>2</sup> BOSSET, J. O.; AMPUERO, S.; *The electronic nose applied to dairy products: a review*, Sensors and Actuators B, **94** (2003) 1-12.

<sup>3</sup> BOURGEOIS, W.; GARDEY, G.; SERVIERES, M.; STUETZ, R. M.; *A chemical sensor array based system for protecting wastewater treatment plants*, Sensors and Actuators B, **91** (2003) 109-116.

<sup>4</sup> CANHOTO, O.; MAGAN, N.; *Electronic nose technology for the detection of microbial and chemical contamination of potable water*, Sensors and Actuators B, **106** (2005) 3-6.

<sup>5</sup> WILSON, A.D.; LESTER, D.G.; OBERLE, C.S.; *Application of conductive polymer analysis for wood and woody plant identifications*, Forest Ecology and Management, **209** (2005) 207-224.

<sup>6</sup> LANGE, U.; ROZNYATOVSKAYA, N. V.; MIRSKY, V. M.; *Conducting polymers in chemical sensors and arrays*, Analytica Chimica Acta, **614** (2008) 1–26.

<sup>7</sup> BARISCI, J.N.; WALLACE, G.G.; ANDREWS, M. K.; PARTRIDGE; A. C.; HARRIS, P. D.; *Conducting polymer sensors for monitoring aromatic hydrocarbons using an electronic nose*, Sensors and Actuators B, **84** (2002) 252-257.

<sup>8</sup> HENKEL, K.; SCHEMEIBER, D.; Back-propagation-based neural network with a two sensor system for monitoring carbon dioxide and relative humidity, Analytical And Bioanalytical Chemistry **374** (2002) 329-337.

<sup>9</sup> HOPKINS, A.R.; LEWIS, N. S.; Detection and classification characteristics of arrays of carbon black/organic polymer composite chemiresistive vapor detectors for the nerve agent stimulants dimethylthylphosphonate and diisopropylmethylphosponate, Analytical Chemistry, **73** (2001) 884-892.

<sup>10</sup> WERLEIN, H. D.; *Discrimination of chocolates and packaging materials by an electronic nose*, European Food Research Technology, **212** (2001) 529-533.

<sup>11</sup> SCHALLER, E.; BOSSET, J. O.; ESCHER, F.; *'Electronic noses' and their application to food*, Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, **31**, 4 (1998) 305-316.

<sup>12</sup> TURIN, L.; YOSHII, F.; *Structure-odor relations: a modern perspective*, em www.flexitral.com em 26/07/2005.

<sup>13</sup> DICKINSON, T. A.; WHITE, J.; KAUER, J. S.; WALT, D. R.; *Current trends in 'artificial-nose' technology*, TIBTECH JUNE v 16 (1998)

<sup>14</sup> SKOOG, D.; LEARY, J.; *Principles of instrumental analysis*, 4<sup>ª</sup> ed., Saunders College Publishing (1992), capítulo 25.

<sup>15</sup> ALBERT, K. J; LEWIS, N. S.; SCHAUER, C. L.; SOTZING, G. A.; STITZEL, S. E.; VAID, T. P.; WALT, D. R.; *Cross-Reactive Chemical Sensor Arrays*, Chemical Reviews, **100** (2000) 2595-2626.

<sup>16</sup> FRADEN, J.; *Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications*, 2<sup>ª</sup> ed.; Springer-Verlag, New York (1996), capítulo 17.

<sup>17</sup> PERSAUD, K.; DODD. G.; *Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose*, Nature, **299**, 23 (1982) 352-355.

<sup>18</sup> JAMES, D; SCOTT, S.M.; ALI, Z.; O'HARE, W. T.; *Chemical Sensors for Electronic Nose Systems,* Microchimica Acta, **149** (2005), 1-17.

<sup>19</sup> SCHALLER, E.; BOSSET, J. O.; ESCHER, F.; *'Electronic noses' and their application to food*, Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, **31**, 4 (1998) 305-316.

<sup>20</sup> LEWIS, N. S.; DOLEMAN, B. J.; *Comparison of odor detection thresholds* and odor discriminablities of a conducting polymer composite electronic nose versus mammalian olfaction, Sensors and Actuators B, **72** (2001) 41-50.

<sup>21</sup> VENANCIO, E.C.; NETO, L.M.; RIUL JR, A.; MATTOSO, L. H. C.; MELLO, S. V.; TAYLOR, D. M.; *Sensor for analysis of mixtures by global selectivity and its use in sensor* system, patente internacional WO 02/066970 A1, em 29-08-2002.

<sup>22</sup> GUADARRAMA, A.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M.L.; de SAJA, J.A.; RIOS, J.L; OLIAS, J. M.; *Array of sensors based on conducting polymers for the quality control of the aroma of the virgin olive oil*, Sensors and Actuators B, **69**(2000) 276-282.

<sup>23</sup> GUADARRAMA. A; RODRIGUEZ-MENDEZ, M.L.; SANZ, C.; RIOS, J.L.; de SAJA, J. A.; *Electronic nose based on conducting polymers for the quality control of the olive oil aroma: discrimination of quality, variety and geographic origin*, Analytica Chimica Acta, **432** (2001) 283-292.

<sup>24</sup> PENZA, M.; CASSANO, G.; *Chemometric characterization of Italian wines by thin-film multisensors array and artificial neural networks*, Food Chemistry, **86** (2004) 283-296.

<sup>25</sup> PENZA, M.; CASSANO, G.; *Recognition of adulteration of Italian wines by thin-film multisensor array and artificial neural networks*, Analytica Chimica Acta, **509** (2004) 159-177.

(2004) 159-177. <sup>26</sup> PINHEIRO, C.; RODRIGUES, C.M.; SCHAFER, T.; CRESPO, J.; *Monitoring the aroma production during wine-must fermentation with an electronic nose*, Biotechnology and Bioengineering, **77**, 8 (2002) 632-640.

<sup>27</sup> BRANCA, A.; SIMONIAN, P.; FERRANTE, M.; NOVAS, E.; NEGRI, R.M.;; *Electronic nose based discrimination of a perfumery compound in a fragrance*, Sensors and Actuators B, **92** (2003) 222-227.

<sup>28</sup> HEEGER, A. J.; *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*, Synthetic Metals, **125** (2002) 23-42.

<sup>29</sup> MACDIARMID, A. G.; *Synthetic Metals: a novel role for organic polymers*, Synthetic Metals, **125** (2002) 11-22.

<sup>30</sup> SHIRAKAWA, H.; *The discovery of polyacetilene film. The dawning of an era of conducting polymers*, Synthetic Metals, **125** (2002) 3-10.

<sup>31</sup> ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S.; *Polymer in sensor applications*, Progress in polymer science, **29** (2004) 699-766.

<sup>32</sup> LEWIS, N. S.; *Comparisons between mammalian and artificial olfaction based on arrays of carbon black – polymer composite vapor detectors*, Accounts of Chemical Research, **37** (2004) 663-672.

<sup>33</sup> DOLEMAN, B. J.; LÓNERGAN, M.C.; SEVERIN, E. J.; VAID, T. P.; LEWIS, N. S.; ; *Quantitative study of the resolving power of arrays of carbon black- polymer* 

composites in various vapor-sensing tasks, Analytical Chemistry, **70** (1998) 4177-4190.

<sup>34</sup> ARSHAK, K. I.; CAVANAGH, L.M.; MOORE, E. G.; *Effects of organic solvent vapors on resistance and noise of a drop-coated poly(vinyl butyral)/carbon black nanocomposite*, Materials Science and Engineering C, **26** (2006) 1032 – 1037.

<sup>35</sup> GUADARRAMA, A.; FERNANDEZ, J.A.; INIGUEZ, M.; SOUTO, J.; de SAJA, J. A.; *Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymers sensors in conjunction with solid-phase micro-extraction (SPME) technique*, Sensors and Actuators B, **77** (2001) 401-408.

<sup>36</sup> www.osmetech.com em 01/08/2005.

<sup>37</sup> PALOHEIMO,J.; STUBB, H.; *Origin of the n-type field effect in polyaniline and oligoaniline thin films*, Synthetic Metals, **89** (1997) 51-55.

<sup>38</sup> SANGODKAR, H.; SUKEERTHI, S.; SRINIVASA, R. S.; LAL, R.; CONTRACTOR, A.Q.; *A biosensor array based on polyaniline,* Analytical Chemistry, **68** (1996) 779-783.

<sup>39</sup> TIMMER, B.; OLTHUIS, W.; van den BERG, A.; *Ammonia sensors and their applications – a review*, Sensors and Actuators B, **107** (2005) 666-677.

<sup>40</sup> RIUL, A. Jr.; SANTOS, D. S.; WOHNRATH, K.; TOMMAZO, R.; FONSECA, F. J.; FONSECA, F. ; TAYLOR, D. M.; MATTOSO, L. H.; *Artificial Taste sensor: efficient combination of sensor made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of an azobenzenecontaining polymer*, Langmuir, **18** (2002).239-245.

<sup>41</sup> SUBRAMANIAN, E.; ANITHA, G.; *Dopant induced specificity in sensor behavior of conducting polyaniline materials with organic solvents*, Sensors and Actuators B, **92** (2003) 49-59.

<sup>42</sup> ADELÒJU, S. B.; AMEER, Q.; *Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis*, Sensors and Actuators B, **106** (2005) 541-552.

<sup>43</sup> GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N.; *A brief history of electronic noses*, Sensors and Actuators B, **18/19** (1994) 211-220.

<sup>44</sup> de SOUZA, J.E.G.; NETO, B.B.; dos SANTOS, F.L.; de MELO, C.P.; SANTOS, M.S.; LUDERMIR, T.B.; *Polypyrrole based aroma sensor*, Synthetic Metals, **102** (1999) 1296-1299.

<sup>45</sup> MELO, C.P. de; et al.; *Free-grown polypyrrole thin films as aroma sensors*, Sensors and Actuators B, **88** (2003) 246-259.

<sup>46</sup> MELO, C. P. de; et al.; *Influence of the nature of the surface of polypyrrole films upon their interaction with volatile organic compounds*, Colloids and Surfaces A: Phisicochemistry Engeneering Aspects, **257-258** (2005) 99-103.

<sup>47</sup> GUADARRAMA, A. ; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L.; SAJA, J. A. de; Influence of electrochemical deposition parameters on the performance of poly-3methyl thiophene and polyaniline sensors for virgin olive oils, Sensors and Actuators B, **100** (2004) 60-64.

<sup>48</sup> GALLAZZI, M. C.; TASSONI, L.; BERTARELLI, C.; PIOGGIA, G.; Di FRANCESCO, F.; MONTONERI, E.; *poly(alkoxy-bithiophenes) sensors for organic vapours*, Sensors and Actuators B, **88** (2003) 178-189.

<sup>49</sup> AYAD, M.M.; ZAKI, E.A.; *Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films*, European Polymer Journal, **44** (2008) 3741-3747.

<sup>50</sup> MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; *Secondary doping in polyaniline*, Syntethic Metals, **69** (1995) 85-92.

<sup>51</sup> MELLO, S. V.; MATTOSO, L.H.C.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA, jr, O.N.; *Effect* of doping on the fabrication of Langmuir and Langmuir-Blodgett films of poly(oethoxyaniline), Synthetic Metals, **71** (1995) 2039-2040.

<sup>52</sup> HARRIS, P.D.; ARNOLD, W.M.; ANDREWS, M.K.; PARTRIDGE, A.C.; *Resistance characteristics of conducting polymer films used in gas sensors*, Sensors and Actuators B, **42** (1997) 177-184.

<sup>53</sup> HAO, Q.; KULIKOV, V.; MIRSKY, V. M.; *Investigation of contact and bulk resistance of conducting polymers by simultaneous two- and four-point technique*, Sensors and Actuators B, **94** (2003) 352–357.

<sup>54</sup> WIZIACK, N. K. L.; PATERNO, L.G.; FONSECA, F. J.; MATTOSO, L. H. C.; *Effect of film thickness and different electrode geometries on the performance of chemical sensors made of nanostructured conducting polymer films,* Sensors and Actuators B **122** (2007) 484-492.

<sup>55</sup> PATEL, S. V.; MLSNA T.E.; FRUHBERGER B.; KLAASSEN E.; CEMALOVIC S.; BASELT D.R.; *Chemicapacitive microsensors for volatile organic compound detection,* Sensors and Actuators B, **96** (2003) 541-553.

<sup>56</sup> RIUL, A. Jr.; GALLARDO SOTO, A. M.; MELLO, S. V.; BONE, S.; TAYLOR, D. M.; MATTOSO, L. H. C.; *An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline*, Synthetic Metals, **132** (2003) 109–116.

<sup>57</sup> CASALBORE-MICELI, G.;YANG, M. J.; CAMAIONI, N.; MARI, C.M.; LI, Y.; SUN, H.; LING M.; *Investigations on the ion transport mechanism in conducting polymer films*, Solid State Ionics, 131 (2000) 311–321.

<sup>58</sup> TANGUY, J.; SLAMA, M.; HOCLET, M.; BAUDOUIN, J. L.; *Impedance measurements on different conducting polymers*, Synthetic Metals, **28** (1989) C145-C150.

<sup>59</sup> CAMPOS, M.; BULHÕES, L.O.S.; LINDINO, C. A.; *gas-sensitive characteristics of metal semiconductor polymer Schottky device*, Sensors and Actuators, **87** (2000) 67–71.

<sup>60</sup> LIAO, F.; CHEN, C.; SUBRAMANIAN, V.; *Organic TFTs as gas sensors for electronic nose applications*, Sensors and Actuators B, **107** (2005) 849-855.

<sup>61</sup> PAUW, L. J. van der; *A method of measuring specific resistivity and Halleffect of discs of arbitrary shape*, Philips Technical Review, **26** (1958) 220-224.

<sup>62</sup> ANDERSON, K. F.; *The constant current loop: A new paradigm for resistance signal conditioning*, NASA TM-104260 (1992).

<sup>63</sup> ANDERSON, K. F.; *The new current loop: An instrumentation and measurement circuit topology*, **46** (1997) 1061-1067.

<sup>64</sup> COVINGTON, J.A.; GARDNER, J.W.; BRIAND, D.; de ROOIJ, N.F.; *A polymer gate FET sensor array for detecting organic vapours,* Sensors and Actuators B: Chemical, **77** (2001) 155-162.

<sup>65</sup> MITZL, D. B.; KOSBAR, L.L; MURRAY, C.E.; COPEL, M.; AFZALI, A.; *High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating,* Nature, **428** (2004) 299-303.

<sup>66</sup> LIMA, J. P. H.; *Redes neurais artificiais aplicadas à otimização de processos de deposição de filmes finos poliméricos*, dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, SP (2006) pp 92.

<sup>67</sup> LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M.; *Morphological analysis of poly(o-methoxyaniline) thin-films deposited by spin coating technique*, Journal of Materials Science: Materials in electronics, **17** (2006) 593-596.

<sup>68</sup> CHANG, C. C.; PAI, C-L.; CHEN, W-C.; JENEKHE, S. A.; *Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications*, Thin Solid Films, **479** (2005) 254-260.

<sup>69</sup> CHO, J.; LEE, S-H.; KANG, H.; CHAR, K.; KOO, J.; SEUNG, B. H.; LEE K-B.; *Quantitative analysis on the adsorbed amount and structural characteristics of spin self-assembled multilayer films;* Polymers, **44** (2003) 5455-5459.

<sup>70</sup> ZUCOLOTTO, V.; *Compósitos poliméricos nanoestruturados de azocorantes, ftalocianinas e polímeros luminescentes*, Tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos (2003).

<sup>71</sup> FERREIRA, M.; RUBNER, M.F.; *Molecular-level processing of conjugated polymers.* 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions, Macromolecules, **28** (1995) 7107-7114.

<sup>72</sup> FOU, A.C.; RUBNER, M.F.; *Molecular-level processing of conjugated polymers. 2.Layer-by-layer manipulation of in-situ polymerized p/type doped conducting polymers*, Macromolecules, **28** (1995) 7114-7120.

<sup>73</sup> CHEUNG, J.H.; STOCKTON, W. B.; RUBNER, M.F.; *Molecular-level* processing of conjugated polymers. *3. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via* electrostatic interactions, Macromolecules, **30** (1995) 2712-2716.

<sup>74</sup> STOCKTON, W. B.; RUBNER, M.F.; *Molecular-level processing of conjugated polymers. 4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions*, Macromolecules, **30** (1995) 2717-2725.

<sup>75</sup> DECHER, G.; HONG, J.-D.; *Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: I. consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles*, Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, **46** (1991) 321-327.

<sup>76</sup> LVOV, Y.; DECHER, G.; MÖHWALD, H.; Assembly, Structural Characterization, and Thermal behavior of Layer-by-Layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine), Langmuir, **9** (1993) 481-486.

<sup>77</sup> KOETŚE, M.; LAŚCHEWSKY, A.; JONAS, A.M.; et al.; *Influence of charge density and distribution on the internal structure of electrostatically self-assembled polyelectrolyte films*, Langmuir, **18** (2002) 1655-1660.

<sup>78</sup> ARYS, X.; LASCHEWSKY, A.; JONAS, A.M.; Ordered polyelectrolyte "multilayers". 1. mechanisms of growth and structure formation: a comparison with classical fuzzy "multilayers", Macromolecules, **34** (2001) 3318-3330.

<sup>79</sup> BRAGA, G. S.; Influência dos parâmetros de fabricação em filmes automontados poliméricos, dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, SP (2006) pp. 81.

<sup>80</sup> BRAGA, G. S.; PATERNO, L. G.; LIMA, J. P. H.; FONSECA, F. J.; ANDRADE, A. M.; *Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films*. Materials Science & Engineering. C Biomimetic Materials, Sensors and Systems, **28** (2008) 555-562.

<sup>81</sup> GONCALVES, V. C.; *Preparação e caracterização de polímeros conjugados com propriedades crômicas*, dissertação de mestrado, IFSC, São Carlos, SP (2006) pp 117.

<sup>82</sup> SANTOS, M. C.; CURY, F. R.; BIANCHI, R. F.; *Carrier transport mechanisms and the influence of electrodes metals on the electrical properties of layer-by-layer thin PAni/PVS films*, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, (2008) Recife, v. 01., p. 110-110.

<sup>83</sup> CANHOTO, O.; *Applications of volatile fingerprint sensor arrays for rapid detection of environmental and microbiological contaminants*, tese de doutorado, Institute of Bioscience and Technology, Cranfield University (2005) pp. 155.

<sup>84</sup> ANDRADE, R. L. T; LINDINO C. A.; BULHÕES, L. O. S.; *Sistema com atmosfera controlada para a caracterização de sensores a gases*, Química Nova, **21** (1998) <u>3</u>48-350.

<sup>85</sup> CAVANAUGH, C.; *An adaptive electronic interface for gas sensors*, Master of Science thesis, North Carolina State University (2002) Raleigh, EUA pp 83.

<sup>86</sup> BICEGO, M.; TESSARI, G.; TECCHIOLLI, G.; BETTINELLI, M.; A comparative analysis of basic pattern recognition techniques for the development of small size electronic nose, Sensors and Actuators B, **85** (2002) 137-144.

<sup>87</sup> POLIKAR, R.; SHINAR, R.; UDPA, L.; PORTER, M.D.; *Artificial intelligence methods for selection of an optimized sensor array for identification of volatile organic compounds*, Sensors and Actuators B, **80** (2001) 243-254.

<sup>88</sup> GUADARRAMA, A. ; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L.; SAJA, J. A. de; *Conducting polymer-based array for the discrimination of odors from trim plastic materials used in automobiles*, Analytica Chimica Acta, **455** (2002) 41-47.

<sup>89</sup> HAYKIN, S.; *Neural Networks: A comprehensive foundation*, 2<sup>ª</sup> ed., Prentice Hall (1998).

<sup>90</sup> PENZA, M.; CASSANO, G.; *Application of principal component analysis and artifical neural networks to recognize the indivudal VOCs of methanol/2-propanol in a binary mixture by SAW multi-sensor array*, Sensors and Actuators B, **89** (2003) 269-284.

<sup>91</sup> MATTOSO, L.H.C.; BULHÕES, L. O. S.; *Synthesis and characterization of poly(o-anisidine) films*, **52** (1992) 171-181.

<sup>92</sup> MEYERHOFER, D.; *Characteristics of resist films produced by spinning*, Journal of Applied Physics, **49** (1978) 3993-3997.

<sup>93</sup> SUKANEK, P. C.; A model for spin coating with topography, Journal of Electrochemical Society, **136**, 10 (1989) 3019-3026.

<sup>94</sup> BULLWINKEL, M. D.; GU J.; CAMPBELL G. A.; SUKANEK, P. C.; *The effect of polymer molecular weight and solvent type on the planarization of spincoated films*, Journal of Electrochemical Society, **142**, 7 (1995) 2389-2394.

<sup>95</sup> HAAS, D. E.; QUIJADA, J.N.; PICONE S.J.; BIRNIE III, D.P.; *Effect of Solvent Evaporation Rate on "Skin" Formation During Spin Coating of Complex Solutions*, in SPIE Proc. 3943, Sol-Gel Optics V, B. Dunn, E. Pope, H. K. Schmidt, e M. Yamane, Editors, (2000) 280-284.

<sup>96</sup> BIRNIE III, D. P.; MANLEY, M.; *Combined flow and evaporation of fluid on a spinning disk*, Physics of fluids, **9** (1997) 870-875.

<sup>97</sup> ZHAO, J.; JIANG, S.; WANG, Q.; LIU, X.; JI, X.; JIANG, B.; *Effects of molecular weight, solvent and substrate on the dewetting morphology of polystyrene films*, Applied Surface Science, **236** (2004) 131–140.

<sup>98</sup> KUMAR, J.; SINGH, R. K.; SINGH, R.; RASTOGI, R.C.; KUMAR, V.; *Effect* of *FeCl*<sub>3</sub> on the stability of  $\pi$ -conjugation of electronic polymer, Corrosion Science, **50** (2008) 301-308.

<sup>99</sup> KERMANI, B. G.; SCHIFFMAN, S. S.; TROY NAGLE, H.; *Using neural networks and genetic algorithms to enhance performance in an electronic nose,* IEEE Transactions on Biomedical Engineering, **46** (1999) 429-439.

<sup>100</sup> KERMANI, B. G.; SCHIFFMAN, S. S.; TROY NAGLE, H.; *Performance of the Levenberg-Marquardt neural network training method in electronic nose applications*, Sensors and Actuators B, **110** (2005) 13-22.

<sup>101</sup> GARDNER, L.W., HINES, E. L., TANG, H. C.; *Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern-recognition techniques Part 2. Artificial neural networks*, Sensors and Actuators B, **9** (1992) 9-15.

<sup>102</sup> de SOUZA, J.E.G.; NETO B.B.; dos SANTOS F.L.; MELO, C.P.; SANTOS, M.S.; LUDERMIR, T.B., *Polypyrrole Based Aroma Sensor*, Synthetic Metals, **102** (1999) 1296-1299.

<sup>103</sup> LIMA, J. P. H.; ANDRADE, A. M.; *Conducting polymers as scent sensors*, Proceedings of Ibersensor 2008, São Paulo, Brasil (2008).

<sup>104</sup> ŘIUL JR. A.; de SOUSA, H. C.; MALMEGRIM, R. R.; dos SANTOS Jr. D. S.; CARVALHO, A. C. P. L. F., FONSECA, F. J.; OLIVEIRA Jr., O. N.; MATTOSO, L. H. C.; *Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks*, Sensors and Actuators B, **98** (2004) 77-82.

<sup>105</sup> KUMAR, P.; *Minimum-Volume Enclosing Ellipsoids and Core Sets*, journal of optimization theory and applications, **126** (2005) 1–21.

<sup>106</sup> JAMBAWALIKAR, S.; KUMAR, P.; *A note on Approximate Minimum Volume Enclosing Ellipsoid of Ellipsoids*, International Conference on Computational Sciences and Its Applications ICCSA (2008) 478-486.

<sup>107</sup> AMPUERO, S.; BOGDANOV, S.; BOSSET, J.O.; *Classification of unifloral honeys with a MS-based electronic nose using different sampling modes: SHS, SPME and INDEX*, European Food Research and Technology, **218** (2004) 198-297.