UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Química

RICARDO LEME SZULC

**Síntese de polímeros condutores e sua
aplicação em narizes eletrônicos**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Química (Química Orgânica)*

Orientador: Prof. Dr. Jonas Gruber

São Paulo

Data do depósito na SPG:
27/09/2007

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Szulc, Ricardo Leme
S998s Síntese de polímeros condutores e sua aplicação em narizes
eletrônicos / Ricardo Leme Szulc. -- São Paulo, 2007.
136p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Gruber, Jonas

1. Polímeros : Condutor 2. Eletroquímica : Físico-química :
orgânica I. T. II. Gruber, Jonas, orientador.

547.84 CDD

Ricardo Leme Szulc

Síntese de polímeros condutores e sua aplicação em narizes eletrônicos

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Orgânica)*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Aos meus pais
Henrik Szulc e
Meire Leme Szulc

Aos meus irmãos
Daniel Leme Szulc e
Felipe Leme Szulc

A Priscila Andressa Buffolo

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jonas Gruber pela orientação segura e presente, pelos grandes ensinamentos e pela amizade.

À Dra. Rosamaria Wu Chia Li pelos ensinamentos, auxílios, amizade e companheirismo no laboratório.

Ao Prof. Dr. Hans Viertler pelos grandes ensinamentos e auxílios.

À Profa. Vera Lucia Pardini pelo auxílio e carinho.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano pelos ensaios de análise térmica.

Ao Prof. Dr. Luis Henrique Catalani e à Vânia Bueno pelas análises de SEC.

Aos amigos Ricardo Curilazzo, Ricardo José de Pauli e Luis Rogério dos Santos pela amizade, pelo auxílio e pela agradável convivência no laboratório.

Às amigas Raquel Sousa, Elaine Yamauchi, Renata Volpi, Camila Gonçalves e Daiane Barbosa pela amizade e agradável convivência no laboratório.

Aos amigos Nelson Domingues, Eduardo Ramos, José Eduardo Pandini Filho, Roberto Gomes e Derisvaldo Paiva pelo companheirismo e por todas as conversas nos intervalos para o café.

À funcionária Nilza Xavier pela ajuda com os reagentes do almoxarifado.

Ao Marcio e Fernando da Central Analítica pelos auxílios e treinamentos.

Ao Milton, Emiliano e Cibeles, da secretaria de pós-graduação, pelo auxílio e simpatia no atendimento.

À Simone Zaccarias pela revisão do manuscrito.

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

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

RESUMO

Szulc, R. L. **Síntese de polímeros condutores e sua aplicação em narizes eletrônicos**. 2007. 136p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O trabalho desenvolvido consistiu na síntese eletroquímica de quatro polímeros conjugados da família dos PPVs, substituídos por cadeias laterais formadas por unidades –COSR (tioéster) com grupos R de comprimentos distintos. A caracterização desses polímeros foi feita por métodos espectroscópicos, análises térmicas e cromatografia por exclusão de tamanho.

Os polímeros foram dopados com ácido canforsulfônico. Sensores foram construídos pela deposição de filmes poliméricos finos sobre eletrodos interdigitados. Suas respostas resistivas, frente à exposição aos vapores de diversas substâncias voláteis, foram estudadas.

Um equipamento foi desenvolvido para testar os sensores. Através dessa ferramenta, os sensores foram conectados a condutivímetros, cujas saídas foram lidas e digitalizadas por um microcontrolador, que enviou esses dados a um computador (PC). O conjunto de dados colhidos permitiu gerar gráficos de resposta vs. tempo e de PCA (análise das componentes principais), utilizados na avaliação da seletividade dos sensores.

Os sensores foram expostos a ar saturado com vapores de diversos compostos orgânicos voláteis. Os resultados mostraram que esses são capazes de distinguir os compostos testados. O arranjo de alguns sensores diferentes gerou padrões distintos de resposta para cada substância analisada, possibilitando o emprego de programas de reconhecimento de padrões na avaliação dos analitos.

Em testes com odores mais complexos, os sensores foram expostos aos vapores de diversas marcas de café e de cerveja que evidenciaram a seletividade. O desempenho dos sensores em análises quantitativas foi avaliado por meio da exposição aos vapores de soluções alcoólicas aquosas. Foi verificada a sensibilidade dos sensores à quantidade de etanol presente nas soluções. Através

do método de adição de padrão foi possível determinar o teor de etanol em algumas bebidas alcoólicas comerciais.

Palavras-chave: polímeros condutores, sensores de gases, narizes eletrônicos, síntese eletroquímica, análise de alimentos, química ambiental

ABSTRACT

Szulc, R. L. **Synthesis of conducting polymers and their application in electronic noses.** 2007. 136p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry . Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The electrosynthesis of four conjugated polymers of the PPV family, presenting as side-chains –COSR (thioester) groups of different lengths, is described. These polymers were characterised spectroscopically, by thermal analyses and by size exclusion chromatography (SEC).

The polymers were doped with 10-camphorsulfonic acid. Casting thin polymeric films onto interdigitated electrodes assembled sensors whose response and selectivity were evaluated by exposing them to volatile organic compounds (VOCs). The resistance over the contact pairs was continuously monitored with an accurate conductivity meter connected *via* an analogue-to-digital converter to a PC in which a software enabled plotting resistance vs. time graphs and PCA (principal component analysis) plots. The sensors were able to discriminate the tested VOCs showing a different response pattern for each compound.

The sensors also exhibited good selectivity when exposed to complex odours as, for instance, different brands of coffee and beer. They were also tested in quantitative analyses allowing determination of the ethanol content in alcoholic drinks.

Keywords: conducting polymers, gas sensors, electronic noses, electrochemical synthesis, food analysis, environmental chemistry

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BAW: onda acústica de volume

CA: análise de clusters

CDA: análise de discriminantes canônicos

CG-MS: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

CP: polímero condutor

DMF: *N, N*-dimetilformamida

DSC: calorimetria exploratória diferencial

DTG: derivada da curva termogravimétrica

E_{gap}: energia de lacuna proibida

FPW: onda flexural

HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia

IR: infravermelho

LEDs: diodos emissores de luz

LUMO: orbital molecular desocupado de mais baixa energia

$\overline{M}_n$: massa molar numérica média

MOS: óxido de metal semicondutor

MOSFET: transistor de efeito de campo de óxido de metal semicondutor

$\overline{M}_w$: massa molar ponderal média

NBS: *N*-bromossuccinimida

PC: computador pessoal

PCA: análise das componentes principais

ppm: partes por milhão

PPV: poli(*p*-fenilenovinileno)

PPX: poli-*p*-xilileno

RMN: ressonância magnética nuclear

SAW: onda acústica de superfície

SEC: cromatografia de exclusão de tamanho

SOM: mapa auto-organizável (*self organizing map*)

TCD: detector de condutividade térmica

TEAB: brometo de tetraetilamônio

Tg: temperatura de transição vítrea

TG: termogravimetria

THF: tetraidrofurano

TMA: trimetilamina

UV: ultravioleta

VIS: visível

VOC: composto orgânico volátil

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 3.1. Rota sintética para a preparação dos polímeros.....	42
Esquema 3.2. Mecanismo proposto para a preparação do composto 6	43
Esquema 3.3 Mecanismo proposto para a preparação dos tioésteres 12, 13, 14 e 15 ..	44
Esquema 3.4. Mecanismo proposto para a primeira substituição alílica radicalar na preparação dos precursores poliméricos 16, 17, 18 e 19	45
Esquema 3.5. Mecanismo proposto para a preparação do PPV.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1. Resposta típica de um nariz eletrônico, constituído por quatro sensores, exposto a três solventes orgânicos usuais.....	1
Figura 1.2. Resposta de um sensor de gases com relação à concentração de um composto volátil.....	3
Figura 1.3. Principais tipos de sensores de gases descritos na literatura.....	4
Figura 1.4. Diagrama esquemático de sensores do tipo MOS.....	6
Figura 1.5. Diagrama esquemático de um sensor do tipo MOSFET.....	7
Figura 1.6. Diagrama esquemático de sensores piezoelétricos.....	8
Figura 1.7. Estruturas da polianilina, polipirrol e politiofeno.....	9
Figura 1.8. Diagrama esquemático de um sensor de polímero condutor.....	9
Figura 1.9. Resultados para os cafés (a), (b) e (c).....	10
Figura 1.10. Resultados para os diferentes tempos de torra (d) a (i).....	11
Figura 1.11. Comparação das respostas do sensor de ZnO sem dopagem e dopado com Al_2O_3 aos odores da brema marinha em diversos tempos de estocagem.....	13
Figura 1.12. Influência da quantidade de dopante na resposta do sensor aos vapores de brema marinha em diversos tempos de estocagem.....	13
Figura 1.13. Resultado da PCA dos dados da Tabela 1.1.....	15
Figura 1.14. Resultados processados pela rede neural treinada.....	15
Figura 1.15. Exemplos de metaloporfirinas modificadas.....	17
Figura 1.16. PCA de cortes de bacalhau de acordo com tempo de estocagem	18
Figura 1.17. SOM de cortes de bacalhau de acordo com tempo de estocagem	18
Figura 1.18. Resultados de três marcas de café para quatro tipos de sensores	19
Figura 1.19. Resultado para três marcas de café com um conjunto variado de sensores.....	20
Figura 1.20. Resultado para quatro tipos de azeite de oliva com um conjunto variado de sensores.....	20
Figura 1.21. Resultado para três tipos de uísque com um conjunto variado de sensores.....	21

Figura 1.22. PCA para uma amostra de leite analisada diariamente por um conjunto de quatro sensores preparados pelo método sol-gel.....	22
Figura 1.23. Resultado para oito marcas diferentes de cerveja antes do processo de pré-separação.....	23
Figura 1.24. Resultado para oito marcas diferentes de cerveja após o processo de pré-separação.....	24
Figura 1.25. Resultado para cinco cervejas do mesmo tipo produzidas em regiões distintas da Áustria após a utilização da unidade de enriquecimento...	25
Figura 1.26. Resultado para seis tipos distintos de mel antes da utilização da unidade de enriquecimento.....	25
Figura 1.27. Resultado para seis tipos distintos de mel após a utilização da unidade de enriquecimento.....	26
Figura 1.28. Resultado para 41 amostras de suco de laranja processadas de maneiras diferentes, utilizando cromatografia gasosa.....	27
Figura 1.29. Resultado para 41 amostras de suco de laranja processadas de maneiras diferentes, utilizando um conjunto de 11 sensores.....	27
Figura 1.30. PCA dos dados obtidos de um conjunto de sensores MOS para três amostras do mesmo tipo de conhaque em diferentes estágios de envelhecimento.....	28
Figura 1.31. Respostas dos sensores para amostras de óleo em diferentes estágios de utilização.....	29
Figura 1.32. Resultados dos testes de similaridade para diversos alimentos, utilizando um nariz eletrônico.....	32
Figura 1.33. Resultado para amostras de queijo Emmental de diversas regiões da Europa.....	33
Figura 1.34. Respostas normalizadas dos sensores para amostras de leite em diferentes estágios de envelhecimento.....	34
Figura 1.35. Resultado para amostras de queijo Crescenza de acordo com o tempo de estocagem.....	35
Figura 1.36. Resultado do conjunto de sensores para diversas amostras de trigo. A: amostra sem umidade, B: $a_w = 0,85$ esterilizada, C: $a_w = 0,85$ esterilizada, D: $a_w = 0,85$ inoculada com <i>P. chrysogenum</i> , E: $a_w = 0,95$ inoculada com <i>F. verticillioides</i>	36

Figura 1.37. Resultados de um arranjo de sensores para amostras de grãos de milho esterilizadas e contaminadas por dois tipos de fungos <i>F. verticillioides</i> 48, 72 e 96 horas após a inoculação.....	38
--	----

Capítulo 2

Figura 2.1. PPVs semelhantes sintetizados.....	41
--	----

Capítulo 3

Figura 3.1. Voltamograma do composto 17 (Hg, DMF/ TEAB 0,1 mol/L, 400 mV/seg).....	46
Figura 3.2. Espectro no IV do polímero 1	48
Figura 3.3. Espectro UV-VIS, obtido em CCl ₄ , do polímero 1	49
Figura 3.4. Gráfico obtido por SEC para o polímero 1	51
Figura 3.5. Curvas TG/DTG do polímero 2 obtidas sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 20°C/minuto.....	52
Figura 3.6. Curvas TG/DTG do polímero 3 obtidas sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 20°C/minuto.....	53
Figura 3.7. Curva DSC do polímero 2 obtida sob atmosfera de Nitrogênio e razão de aquecimento de 20°C/minuto.....	53
Figura 3.8. Curva DSC do polímero 3 obtida sob atmosfera de Nitrogênio e razão de aquecimento de 20°C/minuto.....	54
Figura 3.9. Eletrodo interdigitado utilizado para a confecção dos sensores.....	56
Figura 3.10. Esquema do sistema utilizado nos testes dos sensores de gases.....	57
Figura 3.11. Gráfico de resposta ao longo do tempo para três sensores do polímero 1	58
Figura 3.12. Gráfico de resposta ao longo do tempo para três sensores do polímero 4	59
Figura 3.13. Pontos utilizados para o cálculo de Ra e Rb para um determinado tipo de vapor.....	60
Figura 3.14. Gráfico de Ra vs Rb para três sensores do polímero 1	61
Figura 3.15. Gráfico de Ra vs Rb para três sensores do polímero 4	61

Figura 3.16. Gráfico de R_a , $\Delta t_{1/2}$ resposta e $\Delta t_{1/2}$ recuperação para quatro sensores do polímero 1	64
Figura 3.17. Respostas ao longo do tempo para sensores do polímero 1 (preto), 3 (vermelho) e 4 (verde).....	65
Figura 3.18. Gráficos de respostas relativas dos sensores dos polímeros 1 , 3 e 4 para diversos solventes.....	66
Figura 3.19. Histograma com as respostas relativas dos polímeros 1 , 3 e 4 para alguns solventes.....	67
Figura 3.20. Gráfico de respostas ao longo do tempo de quatro sensores distintos para diversos solventes.....	68
Figura 3.21. PCA dos resultados de um arranjo de quatro sensores distintos para uma série de solventes.....	69
Figura 3.22. PCA dos resultados de um arranjo de quatro sensores distintos para uma série de solventes.....	70
Figura 3.23. Gráfico da resposta ao longo do tempo de um arranjo de quatro sensores distintos para diversas marcas de cerveja.....	71
Figura 3.24. PCA dos melhores pontos de um arranjo de quatro sensores distintos para diferentes marcas de cervejas.....	72
Figura 3.25. PCA dos melhores resultados de um arranjo de quatro sensores distintos para diferentes marcas de cafés.....	73
Figura 3.26. Gráfico tridimensional dos melhores resultados de um arranjo de quatro sensores do polímero 1 para diferentes marcas de cafés.....	74
Figura 3.27. Gráfico tridimensional dos melhores resultados de um arranjo de quatro sensores do polímero 3 para diferentes marcas de cafés.....	75
Figura 3.28. Gráfico tridimensional dos melhores resultados de um arranjo de quatro sensores do polímero 4 para diferentes marcas de cafés.....	75
Figura 3.29. Resposta ao longo do tempo de quatro sensores do polímero 1 para soluções de concentrações conhecidas de etanol e água.....	76
Figura 3.30. Gráfico dos valores de resposta relativa vs concentração de etanol na água para quatro sensores do polímero 1	77
Figura 3.31. Gráfico da porcentagem de etanol vs resposta relativa, utilizado na determinação do teor de álcool em bebidas.....	78

Figura 3.32. Gráfico dos valores médios de resposta relativa (Ra) versus quantidade de álcool adicionado à cerveja para cinco testes com sensores do polímero 1.....	79
Figura 3.33. Gráfico dos valores médios de resposta relativa (Ra) versus quantidade de álcool adicionado ao Martini para cinco testes com sensores do polímero 1.....	80

Capítulo 4

Figura 4.1. Cella empregada nos ensaios de voltametria cíclica.....	84
Figura 4.2. Cella empregada nas eletrólises preparativas.....	84

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.1. Propriedades medidas em quatro amostras de vinhos.....	15
--	----

Capítulo 3

Tabela 3.1. Valores dos potenciais obtidos por voltametria cíclica dos precursores poliméricos.....	46
Tabela 3.2. Valores das transições características para os polímeros, obtidos dos espectros UV-VIS.....	49
Tabela 3.3. Resultados dos ensaios de SEC para os quatro polímeros.....	50
Tabela 3.4. Resultados dos ensaios de TG/DTG para os quatro polímeros.....	55

SUMÁRIO

1. Revisão bibliográfica.....	1
1.1 Narizes eletrônicos.....	1
1.2 Sensores de gases.....	2
1.2.1 Sensores de fluorescência, reflectância e absorção.....	4
1.2.2 Pelistores.....	5
1.2.3 Sensores de óxidos de metais semicondutores (MOS).....	5
1.2.4 Sensores de transistores de efeito de campo de óxidos metálicos semicondutores (MOSFET).....	6
1.2.5 Sensores de cristais piezoelétricos.....	7
1.2.6 Sensores de polímeros condutores (CP).....	8
1.3 Processamento de dados.....	9
1.4 Aplicações em alimentos e bebidas.....	10
2. Objetivos.....	40
3. Resultados e discussão.....	42
3.1 Síntese dos polímeros.....	42
3.2 Caracterização dos polímeros.....	48
3.2.1) Caracterização espectroscópica.....	48
3.2.2) Análise por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)	50
3.2.3) Análises térmicas.....	52
3.3 Preparação e testes de sensores de gases.....	55
3.4 Aplicação dos sensores em bebidas.....	71
3.5 Determinação do teor de álcool em bebidas.....	76
4. Parte experimental.....	82
4.1 Instrumentos e condições utilizados.....	82
4.1.1 Análises espectroscópicas.....	82
4.1.2 Espectroscopia no IR.....	82
4.1.3 Espectroscopia no UV/VIS.....	82
4.1.4 Análises elementares.....	82
4.1.5 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	83
4.1.6 Análise térmica.....	83
4.1.7 Voltametria cíclica.....	84
4.1.8 Procedimento geral para as reações de redução catódica.....	84
4.2 Tratamento dos reagentes e solventes utilizados.....	85
4.2.1 Tetracloreto de carbono.....	85
4.2.2 <i>N</i> -Bromossuccinimida (NBS).....	85
4.2.3 <i>N,N</i> -Dimetilformamida (DMF).....	85
4.2.4 Brometo de tetraetilamônio (TEAB).....	86
4.2.5 Piridina.....	86

4.2.6 Cloreto de acetila e cloreto de pivaloíla.....	86
4.2.7 Peróxido de benzoíla.....	86
4.3 Síntese dos precursores.....	87
4.3.1 Procedimento geral para reações de tioesterificação.....	87
4.3.2 Procedimento geral para reações de bromação.....	87
4.3.3 Preparação de 2-clorossulfonil-1,4-dimetilbenzeno.....	88
4.3.4 Preparação de 2,5-dimetilbenzenotiol.....	88
4.3.5 Preparação de tioacetato de 2,5-dimetilfenila.....	89
4.3.6 Preparação de tiopivalato de 2,5-dimetilfenila.....	90
4.3.7 Preparação de cloreto de hexanoíla.....	91
4.3.8 Preparação de tioexanoato de 2,5-dimetilfenila.....	92
4.3.9 Preparação de cloreto de lauroíla.....	93
4.3.10 Preparação de tiolaurato de 2,5-dimetilfenila.....	94
4.3.11 Preparação de tioacetato de 2,5-bis(dibromometil)fenila.....	95
4.3.12 Preparação de tiopivalato de 2,5-bis(dibromometil)fenila.....	96
4.3.13 Preparação do tioexanoato de 2,5-bis(dibromometil)fenila.....	98
4.3.14 Preparação do tiolaurato de 2,5-bis(dibromometil)fenila.....	99
4.4 Síntese dos polímeros.....	100
4.4.1 Preparação de poli(2-etanoilsulfanil- <i>p</i> -fenilenovinileno).....	100
4.4.2 Preparação de poli(2-pivaloilsulfanil- <i>p</i> -fenilenovinileno).....	101
4.4.3 Preparação de poli(2-hexanoilsulfanil- <i>p</i> -fenilenovinileno).....	102
4.4.4 Preparação de poli(2-dodecanoilsulfanil- <i>p</i> -fenilenovinileno).....	103
4.5 Dopagem dos polímeros e preparação dos sensores.....	104
5. Conclusões.....	105
Apêndice 1: Referências bibliográficas.....	107
Apêndice 2: Índice de fórmulas moleculares.....	113
Apêndice 3: Súmula curricular.....	114

Narizes eletrônicos e sua aplicação em alimentos e bebidas

Nos últimos anos, publicaram-se diversos trabalhos com a descrição do uso de sensores de gases e narizes eletrônicos nas mais diversas áreas, como, por exemplo, medicina (*kits* para detecção de tuberculose¹, *Helicobacter pylori*²), odontologia (detecção de mau hálito³), química ambiental (caracterização de efluentes⁴), entre outras.

Nesta revisão bibliográfica, inicialmente, serão apresentados de forma sucinta a definição de nariz eletrônico, os principais tipos de sensores de gases utilizados nos narizes eletrônicos e os métodos de análise de dados mais empregados. Em seguida, serão descritos alguns trabalhos relevantes que fazem uso de narizes eletrônicos em análises de alimentos e bebidas.

1.1) Narizes eletrônicos⁵

A definição atualmente mais aceita de um nariz eletrônico foi dada por Gardner e Bartlett⁵: é um instrumento composto de um arranjo de sensores eletrônico-químicos, que apresentam especificidade parcial e um sistema de reconhecimento de padrões apropriado, capaz de identificar odores simples e complexos.

¹ Pavlou A. K., Turner A. P. F. Sniffing out the truth: clinical diagnosis using the electronic nose. *Clin. Chem. Lab. Med.*, **38**, 99-112 (2000).

² Pavlou A. K., Magan N., Sharp D., Brown J., Barr H., Turner A. P. F. An intelligent rapid odour recognition model in discrimination of *Helicobacter pylori* and other gastroesophageal isolates in vitro. *Biosens. Bioelectron.*, **15**, 333-342 (2000).

³ Nachnani S., Munoz B., Sunshine S., Hsiung C., Pierce K., Anson D. Electronic nose as a diagnostic tool in the detection of oral malodor. *J. Dental Res.*, **79**, 445-445 (2000).

⁴ Stuetz R. M., Fenner R. A., Engin G. Characterisation of wastewater using an electronic nose. *Water Res.*, **33**, 442-452 (1999).

⁵ Gardner J. W., Bartlett P. N. Electronic noses: principles and applications. *Oxford University Press*, 245 p (1999).

Comercialmente, os narizes eletrônicos são constituídos por um arranjo de sensores, responsáveis pela geração de um conjunto de sinais como resposta à exposição a um odor. Após passar por um conversor analógico-digital, esses sinais chegam a um computador ou uma rede neural. Comparados com padrões previamente estabelecidos e conhecidos, resultam na identificação do odor, que pode ser constituído por uma única substância volátil ou por uma mistura de substâncias.

Como qualquer instrumento analítico, é necessário que os narizes eletrônicos apresentem boa sensibilidade e seletividade. Nesse sentido, o papel desempenhado pelos sensores é crucial: devem ser capazes de produzir respostas distintas quando expostos a diferentes tipos de substâncias odoríferas. Um bom conjunto de sensores gera um padrão de resposta característico da substância à qual foi exposto. A Figura 1.1 mostra um exemplo hipotético da resposta típica de um conjunto de quatro sensores diferentes quando expostos a três solventes orgânicos comuns.

Figura 1.1: Resposta típica de um nariz eletrônico, constituído por quatro sensores, exposto a três solventes orgânicos usuais.

1.2) Sensores de gases^{5,6,7}

Além de sensibilidade e seletividade, são características desejáveis em sensores de gases:

⁶ Deisingh, A. K., Stone, D. C., Thompson, M. Review: Applications of electronic noses and tongues in food analysis. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **39**, 587-604 (2004).

⁷ Schaller, E., Bosset, J., O., Escher, F. Electronic noses and their application to food. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, **31**, 305-316 (1998).

- baixa sensibilidade em vista de umidade e temperatura;
- alta estabilidade térmica e química;
- boa reprodutibilidade e confiabilidade;
- pequena dimensão;
- baixo tempo de resposta e de recuperação.

Em geral, o funcionamento de um sensor de gases é baseado no fato de alguma propriedade física do sensor – como, por exemplo, resistência elétrica – ser proporcional à variação da concentração dos vapores de um composto odorífero. A Figura 1.2⁸ mostra graficamente o funcionamento de um sensor desse tipo.

Figura 1.2⁸: Resposta de um sensor de gases com relação à concentração de um composto volátil.

Na literatura, são descritos diversos tipos de sensores de gases. Mesmo para um determinado tipo de sensor, são encontradas variações, visando a melhorias na resposta e na seletividade.

⁸ Adaptado da referência 5.

Ali et al.⁹, em artigo de revisão, fazem um resumo interessante a respeito dos diversos tipos de sensores reportados na literatura, mostrando uma visão geral e completa do assunto (Figura 1.3). Em destaque na figura, encontra-se o tipo de sensor objeto de estudo desta dissertação: o que possui a camada ativa composta por polímeros condutores dopados.

Figura 1.3⁹: Principais tipos de sensores de gases descritos na literatura.

Detalhes de funcionamento desses sensores são encontrados em publicações como artigos, patentes e teses. A seguir, será introduzido um breve resumo sobre a forma de operação dos sensores mais utilizados em narizes eletrônicos.

1.2.1) Sensores de fluorescência, reflectância e absorção⁹

Em comparação com outros tipos de sensores, os sensores ópticos são os menos utilizados em narizes eletrônicos, embora seu emprego tenha crescido nos últimos anos. Pode-se dizer que estejam em um estágio inicial de utilização. Uma vez que seu funcionamento tem como base informações de intensidade e comprimento de onda de radiação eletromagnética, diversas técnicas são

⁹ Ali, Z., James, D., Scott, S. M., O'Hare, W. T. Chemical sensors for electronic noses systems. *Microchim. Acta* **149**, 1-17 (2005).

utilizadas, entre as quais: absorção, reflectância, fluorescência, índice de refração e colorimetria.

A técnica mais amplamente empregada em sensores ópticos é a fluorescência: por meio de uma fibra ótica, dirige-se um feixe de luz que passa por uma amostra até a camada ativa do sensor, gerando um sinal utilizado para a identificação da substância.

As outras duas técnicas mais disseminadas são a absorção e a colorimetria. A primeira faz uso das propriedades de absorção de luz de diversos materiais, empregados como camada ativa dos sensores, para proceder à identificação de substâncias. Já na colorimetria, corantes reagem de maneira diferenciada com amostras diferentes, gerando padrões de coloração utilizados no processo de detecção das substâncias¹⁰.

1.2.2) Pelistores^{5,9}

Os pelistores fazem parte do grupo de sensores térmicos capazes de detectar substâncias combustíveis. Seu princípio de operação se baseia na detecção do calor produzido por gases combustíveis ao entrarem em contato com um fio de platina envolto por alumina porosa, contendo metais preciosos. O sensor mede a variação de temperatura promovida pela interação entre os vapores das substâncias inflamáveis e a camada ativa. Esse tipo de sensor não tem sido muito utilizado em narizes eletrônicos.

1.2.3) Sensores de óxidos de metais semicondutores (MOS)^{5,6,7,9}

Também conhecidos como sensores de Taguchi, catalíticos ou, ainda, sensores de óxido, os sensores de óxidos de metais semicondutores são amplamente utilizados em arranjos para narizes eletrônicos. Seu funcionamento é baseado na variação da condutividade do material promovida pela adsorção de

¹⁰ Suslick, K. S., Bailey, D. P., Ingison, C. K., Janzen, M., Kosal, M. E., McNamara III, W. B., Rakow, N. A., Sen, A., Weaver, J. J., Wilson, J. B., Zhang C., Nakagaki, S. Seeing smells: development of an optoelectronic nose. *Quím. Nova*, no prelo.

moléculas de gás em sua superfície. Consistem basicamente de uma peça de cerâmica, que pode ser plana ou cilíndrica, sobre a qual é depositado um filme de um óxido de metal semiconductor dopado geralmente com paládio, platina ou ouro.

Os semicondutores podem ser do tipo *n* (doadores de elétrons) – como óxido de zinco, estanho, dióxido de titânio ou ainda óxido de ferro (III) – ou do tipo *p* (receptores de elétrons), cujos representantes principais são os óxidos de níquel ou cobalto. Os óxidos de semicondutores do tipo *p* respondem a compostos oxidantes e os óxidos do tipo *n* respondem a compostos redutores. A interação dos compostos com a superfície do óxido dopado causa uma variação da condutividade do sensor, o que origina o sinal. A faixa de temperatura de funcionamento encontra-se entre 300 e 600 °C. A Figura 1.4¹¹ mostra um diagrama esquemático de dois sensores do tipo MOS.

Figura 1.4¹¹: Diagrama esquemático de sensores do tipo MOS.

1.2.4) Sensores de transistores de efeito de campo de óxidos metálicos semicondutores (MOSFET)^{5,6,7,9}

Com funcionamento baseado em uma variação de potencial eletrostático, os sensores MOSFET são formados por três camadas: uma base de silício semiconductor, uma camada intermediária isolante de dióxido de silício e a camada superior de metal catalítico (em geral paládio, platina, irídio ou ródio).

Uma diferença de potencial é aplicada nesse sensor, originando um campo elétrico que influencia a condutividade do sistema. Quando as moléculas dos compostos interagem com a camada do metal catalítico, ocorrem modificação no campo elétrico e geração do sinal.

¹¹ Adaptado da referência 7.

A Figura 1.5⁹ mostra um diagrama esquemático de um sensor do tipo MOSFET.

Figura 1.5⁹: Diagrama esquemático de um sensor do tipo MOSFET.

1.2.5) Sensores de cristais piezoelétricos^{5,6,7,9}

A piezoelectricidade é um fenômeno exibido por alguns cristais, que podem ter sua superfície carregada eletricamente quando submetidos a uma pressão em seus eixos cristalográficos. Essa carga – ou diferença de potencial – é proporcional à pressão sofrida e o efeito é reversível.

O funcionamento dos sensores de cristais piezoelétricos baseia-se na variação de massa (por isso são classificados primeiramente como gravimétricos), medida através de uma alteração na frequência de ressonância do material quando uma diferença de potencial é aplicada à temperatura ambiente. Por essa razão, são encontrados como sensores de ondas acústicas (*acoustic wave sensors*) ou microbalanças de cristal de quartzo, discos confeccionados em quartzo, niobato de lítio (LiNbO_3) ou tantalato de lítio (LiTaO_3), recobertos com materiais adsorventes.

Inicialmente, é aplicada uma diferença de potencial no sensor. Essa voltagem faz que o cristal vibre em determinada frequência. A adsorção de moléculas odoríferas causa aumento de massa da camada que recobre o cristal; de modo a diminuir a frequência de ressonância do cristal, o que é interpretado como um sinal relacionado ao composto volátil.

Os sensores são denominados de acordo com os modos de vibração do cristal: BAW (*bulk acoustic wave*), com vibração no modo de onda acústica de volume, e SAW (*surface acoustic wave*), quando a vibração se dá no modo de onda acústica de superfície. Também são encontrados na literatura sensores cujo funcionamento se dá com base na propagação de ondas assimétricas que apresentam caráter flexural (dobra, curva). Tais sensores são denominados sensores de ondas flexurais, FPW (*flexural plate wave*).

A Figura 1.6⁹ mostra um diagrama esquemático de sensores piezoelétricos.

Figura 1.6⁹: Diagrama esquemático de sensores piezoelétricos.

1.2.6) Sensores de polímeros condutores (CP)^{5,6,7,9}

Nos últimos anos, sensores que apresentam polímeros condutores como camada ativa têm atraído bastante o interesse da comunidade científica por alguns motivos:

- os polímeros são de fácil preparação;
- a possibilidade de variação estrutural dos polímeros é imensa;
- ao contrário dos sensores MOS, funcionam à temperatura ambiente;
- apresentam baixo consumo de energia;
- oferecem amplo espectro de resposta a vapores de compostos orgânicos.

Os polímeros condutores mais comumente utilizados na confecção de sensores são a polianilina, o polipirrol e o politiofeno (Figura 1.7). O funcionamento desses sensores tem como base a variação da resistência elétrica do filme do polímero condutor dopado quando exposto a vapores de substâncias voláteis. O mecanismo de interação entre as moléculas e o filme polimérico ainda é desconhecido.

Figura 1.7: Estruturas da polianilina, polipirrol e politiofeno.

Os sensores consistem basicamente de um eletrodo interdigitado (Figura 1.8), sobre o qual é depositado um filme de um polímero condutor dopado. Uma diferença de potencial é aplicada sobre o sensor, de modo a gerar uma corrente elétrica que varia conforme a interação com os vapores.

Figura 1.8: Diagrama esquemático de um sensor de polímero condutor.

1.3) Processamento de dados⁷

Os sinais gerados pelos sensores podem ser analisados de diversas maneiras, agrupadas basicamente em três categorias:

- Análises gráficas: são as formas mais simples de análise e se baseiam na comparação visual entre a resposta gerada pelos sensores e uma referência. Quando sistemas mais complexos são utilizados, entretanto, faz-se necessário o uso de várias referências, o que torna as análises bem mais complicadas e requer uma abordagem alternativa.
- Análises multivariadas: as técnicas mais utilizadas nessa categoria são a análise da componente principal (*principal component analysis*) (PCA), a

análise de discriminantes canônicos (*canonical discriminant analysis*) (CDA) e análise de clusters (*cluster analysis*) (CA). Essas ferramentas geralmente envolvem redução das variáveis dos conjuntos de dados, fazendo que a informação seja expressa em um menor número de dimensões (em geral duas ou três) com o mínimo de perda de dados. Dessa forma, a simples análise de um gráfico em duas ou três dimensões permite observar a separação das substâncias analisadas em regiões diversas, o que possibilita a distinção e classificação.

- Redes neurais: as redes neurais artificiais consistem em um método de solucionar problemas de inteligência artificial, construindo-se um sistema cujos circuitos simulem o cérebro humano, até mesmo seu comportamento: aprendendo, errando e fazendo descobertas. Inspiradas na estrutura neural de organismos inteligentes, as técnicas computacionais utilizadas adquirem conhecimento através da experiência. Trata-se de um conjunto de algoritmos interconectados funcionando em paralelo. A rede neural passa por um processo de treinamento com base nos casos reais conhecidos, adquirindo, a partir daí, a sistemática necessária para executar adequadamente o processo desejado dos dados fornecidos. Sendo assim, a rede neural é capaz de extrair regras básicas a partir de dados reais, diferindo da computação programada, na qual é necessário um conjunto de regras rígidas pré-fixadas e algoritmos.

1.4) Aplicações em alimentos e bebidas

A aplicação de sensores de gases e narizes eletrônicos na indústria alimentícia tem sido amplamente reportada na literatura. Um dos principais pressupostos é haver um método sensível de análise de voláteis de forma a contribuir na identificação e no controle de qualidade dos insumos produzidos. Nesse sentido, são encontrados diversos trabalhos aplicados a cafés, carnes, grãos, bebidas alcoólicas, peixes, laticínios, frutas, vegetais etc. Os estudos não se limitam apenas a identificar e a classificar os produtos com base nos voláteis

emitidos, mas também a verificar condições de armazenamento, contaminações e outros agentes externos que possam interferir na qualidade dos alimentos.

Um dos primeiros trabalhos a utilizar um nariz eletrônico na análise de alimentos foi publicado em 1992 por Gardner et al.¹² Sabendo que um dos principais fatores que contribuem para o aroma de certo tipo de café é o processo de torra, os pesquisadores analisaram sob esse parâmetro diversas amostras do produto. Inicialmente, as amostras foram separadas por marca e tipo de torra, sendo: (a) café de torra média da marca 1, (b) café de torra escura da marca 1 e (c) café de torra escura da marca 2. Posteriormente, foram preparadas diversas amostras de uma única marca de café, com diferentes tempos de torra, sendo: (d) sem torrar, (e) torrado por 6 minutos, (f) 7,5 minutos, (g) 9,5 minutos, (h) 10,5 minutos e (i) 11,5 minutos. Utilizou-se um arranjo de doze sensores diferentes de óxido de estanho. Foram realizadas 30 medidas de cada café comercial, (a), (b) e (c) e 7 medidas de cada amostra (d) a (i). Após processos de tratamento de dados e normalizações, foram registrados gráficos dos resultados obtidos (Figuras 1.9 e 1.10).

Figura 1.9: Resultados para os cafés (a), (b) e (c).

Figura 1.10: Resultados para os diferentes tempos de torra (d) a (i).

¹² Gardner, J. W., Shurmer, H. V., Tan, T. T. Application of an electronic nose to discrimination of coffees. *Sens. Actuators B*. **31**, 71-75 (1992).

Observa-se nas Figuras 1.9 e 1.10 que as amostras estão situadas em posições distintas dos gráficos, o que indica o poder de distinção do método. De acordo com cálculos efetuados, há 95,5% de possibilidade de classificar com sucesso os cafés (a) (b) e (c). Já em relação aos demais cafés, as possibilidades são de 100% para os cafés (d) e (i), uma vez que estão separados de todos os outros. Os cafés (e) e (f) apresentam respectivamente 85,7 e 71,4% de possibilidade de sucesso na classificação isoladamente, mas mostram erros na classificação quando são considerados todos os cafés, pois estão muito próximos entre si. O mesmo ocorre com os cafés (g) e (h), que apresentam, isoladamente, 100% e 71,4% de possibilidade de classificação correta.

Kawai et al.¹³ desenvolveram um sensor de óxido de zinco sensível e seletivo a vapores de trimetilamina (TMA). O funcionamento do sensor é baseado na variação da resistência elétrica do filme de óxido de metal semiconductor. A sensibilidade, S , foi definida como R_a/R_g , sendo R_a e R_g os valores de resistência elétrica medidos antes e após a exposição do sensor aos vapores. O sensor respondeu à frescura de diversos peixes, mariscos e frutos do mar, como salmão, ostra, lula, sardinha e brema marinha, uma vez que a TMA é o principal componente presente nos odores exalados por esse tipo de alimento.

Os mesmos pesquisadores¹⁴ obtiveram um aumento considerável na sensibilidade do sensor, tanto para TMA quanto para os odores da comida marinha, ao desenvolver um sensor de óxido de zinco dopado com alumínio. Os filmes de ZnO:Al, com espessura aproximada de 300 nm, foram preparados sobre uma matriz vítrea aquecida a 250°C com base em uma mistura de ZnO em pó com diversas quantidades de Al₂O₃ (de 0 a 5% em massa). Também foi investigada a relação entre a quantidade de dopante e a resposta do sensor. Observou-se que o aumento na sensibilidade é mais pronunciado quando é utilizada uma quantidade de dopante de 5% em massa. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 1.11 e 1.12.

¹³ Nanto, H., Sokooshi, H., Kawai, T., Usuda, T. Zinc oxide thin-film trimethylamine sensor with high sensitivity and excellent selectivity. *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 235-237 (1992).

¹⁴ Nanto, H., Sokooshi, H., Kawai, T. Aluminum-doped ZnO thin film gas sensor capable of detecting freshness of sea foods. *Sens. Actuators B.* **13-14**, 715-717 (1993).

Figura 1.11: Comparação das respostas do sensor de ZnO sem dopagem e dopado com Al_2O_3 aos odores da breia marinha em diversos tempos de estocagem.

Figura 1.12: Influência da quantidade de dopante na resposta do sensor aos vapores de breia marinha em diversos tempos de estocagem.

O controle de qualidade da carne é totalmente diferente do de peixes, aptos para consumo e devem ser consumidos frescos, em um curto período após terem sido pescados. A carne, por sua vez, necessita passar por um processo de maturação, no qual atinge sua qualidade máxima, para então ser distribuída para consumo. Essa qualidade máxima para consumo é atingida um pouco antes do início da ação das bactérias sobre a carne, o que torna o controle de qualidade um conceito complexo e delicado.

O método mais antigo utilizado no controle de qualidade de carnes determina o grau de maturação de uma amostra de carne com base na contagem de colônias de bactérias, o que consome bastante tempo. Uma segunda possibilidade, muito mais prática, é o uso de sensores de enzimas para a putrecina e hipoxantina – produtos da decomposição do alimento – em um sistema de injeção em fluxo, mas é baseado em uma análise destrutiva dos componentes da carne.

Funazaki et al.¹⁵ desenvolveram um sensor para aplicação no controle de qualidade de carnes com base nos compostos voláteis emitidos pelo alimento durante o processo de maturação. Inicialmente, utilizando um aparelho de CG-MS, os diversos componentes voláteis, emitidos por uma amostra de carne armazenada sob condições constantes, foram analisados ao longo do tempo de estocagem. O resultado indicou a presença de acetato de etila como componente principal dos voláteis emitidos no estágio inicial de putrefação do alimento. Dessa forma, os pesquisadores trabalharam no desenvolvimento de um sensor para acetato de etila capaz de determinar o estágio inicial de decomposição de uma amostra de carne. Foram fabricados sensores, apresentando como camada ativa óxidos de índio (In_2O_3), estanho (SnO_2) e ferro (Fe_2O_3). Os filmes foram depositados sobre eletrodos de ouro. Tentativas de aumento na sensibilidade foram bem sucedidas ao ser adicionadas pequenas quantidades de óxido de lantânio (La_2O_3) e ródio (Rh) aos filmes, sendo o melhor resultado obtido para os sistemas Rh – La_2O_3 – SnO_2 e La_2O_3 – In_2O_3 , que chegaram ao limite de detecção de 300 ppm de acetato de etila a 300°C, um valor quase 16 vezes maior que os sensores com os óxidos puros. Os sensores demonstraram ótima sensibilidade ao acetato de etila, com resposta bastante rápida e recuperação total após 8 minutos de ensaio. Um aspecto importante é que o sensor apresentou sensibilidade muito menor a álcool etílico, ácido acético e vapores de outras substâncias similares na temperatura de operação de 300°C. Uma comparação com o método tradicional da contagem de bactérias revelou uma correlação entre a resposta do sensor ao acetato de etila e a contagem das colônias, o que evidenciou o potencial dos sensores para a aplicação desejada.

Di Natale et al.¹⁶ desenvolveram um arranjo de sensores do tipo MOS que, aliado a um programa de reconhecimento de padrões, foi capaz de identificar diferentes safras de vinhos da mesma marca, mostrando uma interessante aplicação dos narizes eletrônicos na análise de vinhos.

¹⁵ Funazaki, N., Hemmi, A., Ito, S., Asano, Y., Yano, Y., Miura, N., Yamazoe, N. Application of semiconductor gas sensor to quality control of meat freshness in food industry. *Sens. Actuators B.* **24-25**, 797-800 (1995).

¹⁶ Di Natale, C., Davide, F. A. M. D'Amico, A., Nelli, P., Sberveglieri, G. Complex chemical pattern recognition with sensor array: The discrimination of vintage years of wine. *Sens. Actuators B.* **25**, 801-804 (1996).

Posteriormente, em outro trabalho¹⁷, esses pesquisadores utilizaram um arranjo de sensores do tipo MOS (SnO_2 dopado com paládio ou platina) para a discriminação de vinhos de mesma denominação, porém produzidos em vinícolas diferentes. Inicialmente, quatro vinhos tintos provenientes de vinícolas diferentes tiveram algumas de suas propriedades medidas com o auxílio de técnicas tradicionais, como espectrofotometrias e pHmetros, resultando nos dados da Tabela 1.1.

Vinícola	Quantidade de álcool (% v/v)	Acidez volátil (g/L)	Acidez total (g/L)	Ácido tartárico (g/L)	pH	SO ₂ livre (mg/L)
Garda BS	12,5	0,32	4,60	2,50	3,32	22
S. Emiliano	12,6	0,30	4,90	2,06	3,37	18
DOC BS1	11,5	0,58	4,10	1,58	3,86	4
DOC BS2	11,5	0,60	4,20	1,58	3,87	4

Tabela 1.1: Propriedades medidas em quatro amostras de vinhos.

A aplicação do método estatístico da análise da componente principal forneceu o resultado mostrado na Figura 1.13.

¹⁷ Di Natale, C., Davide, F. A. M. D'Amico, A., Nelli, P., Groppelli, S., Sberveglieri, G. An electronic nose for the recognition of the vineyard of a red wine. *Sens. Actuators B*. **33**, 83-88 (1996).

Figura 1.13: Resultado da PCA dos dados da Tabela 1.1.

A análise do resultado mostra que não é possível fazer a distinção das amostras dos vinhedos DOC BS1 e DOC BS2 com base nos dados físico-químicos obtidos e nem por PCA. Entretanto, quando as respostas dos sensores são processadas por uma rede neural previamente treinada, obtém-se o resultado mostrado na Figura 1.14:

Figura 1.14: Resultados processados pela rede neural treinada.

Em um terceiro trabalho¹⁸, o grupo de Di Natale realizou a análise de diversos tipos de alimentos com um nariz eletrônico dotado de sensores do tipo microbalança de cristal de quartzo recobertos com metaloporfirinas modificadas (Figura 1.15).

Figura 1.15: Exemplos de metaloporfirinas modificadas.

O grupo utilizou o nariz eletrônico na classificação de cortes de bacalhau e de vitela em função do tempo de estocagem. Inicialmente, os dados foram analisados por PCA (Figura 1.16), procedimento que forneceu boa distinção das amostras de bacalhau até o terceiro dia, sendo impreciso nos demais dias. Utilizou-se então um método de modelagem de dados denominado SOM (*self organizing map*), no qual as respostas dos sensores são “mapeadas” em uma representação bidimensional, e dados pertencentes a uma mesma classe de resultados (nesse caso, os dias de estocagem) são situados em regiões próximas na representação (Figura 1.17). Resultados semelhantes foram obtidos também para cortes de vitela.

¹⁸ Di Natale, C., Davide, F. A. M. D'Amico, A., Nelli, P., Macagnano, A., Faccio, M., Ferri, G., Paolesse, R. An electronic nose for food analysis. *Sens. Actuators B*. **44**, 521-526 (1997).

Figura 1.16: PCA de cortes de bacalhau de acordo com tempo de estocagem.

Figura 1.17: SOM de cortes de bacalhau de acordo com tempo de estocagem.

O mesmo conjunto de sensores foi utilizado na determinação de ácido acético em amostras de polpa de tomate. A produção de ácido acético é uma etapa importante no processo de deterioração da polpa de tomate. Foi determinado que provadores profissionais atingem um limite de detecção de 90 ppm. Já o dos sensores encontra-se entre 50 e 100 ppm.

O sabor do vinho tinto é aumentado após certo tempo em contato com o ar. Na realidade, o sabor da bebida alcança um nível ótimo, para depois entrar em um contínuo processo de degradação, resultado da transformação do vinho em vinagre. O conjunto de sensores acima mencionado foi utilizado para monitorar o aroma de um vinho Cabernet em intervalos de tempo após a abertura da garrafa. Os resultados foram condizentes com o esperado, com o aroma indicando o nível ótimo cerca de três horas após a abertura da garrafa.

Com o objetivo de ampliar o espectro de aplicações para narizes eletrônicos em alimentos e bebidas, Ulmer et al.¹⁹ desenvolveram um sistema híbrido modular, contendo sensores com diferentes tipos de camada ativa. Os sensores utilizados foram do tipo MOS, microbalança de cristal de quartzo, eletroquímico e MOSFET, em sua maioria disponíveis comercialmente. Para cada tipo de sensor foi utilizado um tipo de transdutor diferente, o que, segundo os pesquisadores, é essencial para discriminação satisfatória de odores. Os métodos de análise são

¹⁹ Ulmer, H., Mitrovics, J., Noetzel, G., Weimar, U., Göpel, W. Odours and flavours identified with hybrid modular sensor systems. *Sens. Actuators B.* **43**, 24-33 (1997).

estatísticos (principalmente PCA) e envolvem diversas etapas de normalização dos dados, principalmente quando são empregados sensores de tipos diferentes na análise. O sistema foi utilizado na discriminação de três marcas de café: Robusta (denominada R), Brasil (B) e Columbia (C). Os resultados mostraram que não é possível distinguir as diferentes marcas com o emprego de apenas um tipo de sensor (Figura 1.18). A escolha de um conjunto apropriado de sensores levou a uma perfeita distinção das três marcas de café (Figura 1.19). Cabe ressaltar que diversas misturas em proporções diferentes dos cafés também podem ser analisadas.

Figura 1.18: Resultados de três marcas de café para quatro tipos de sensores.

Figura 1.19: Resultado para três marcas de café com um conjunto variado de sensores.

Quando se utilizou um módulo composto por oito sensores do tipo microbalança de quartzo e oito do tipo MOS, o sistema foi capaz de distinguir perfeitamente quatro tipos diferentes de óleo de oliva (Figura 1.20), sendo dois deles do tipo extra-virgem, um denominado comum e outro natural.

Figura 1.20: Resultado para quatro tipos de azeite de oliva com um conjunto variado de sensores.

Finalmente, o mesmo grupo de pesquisadores conseguiu fazer a perfeita distinção de três diferentes marcas de uísque (Figura 1.21), por meio de sensores de microbalança de cristal quartzo e MOS.

Figura 1.21: Resultado para três tipos de uísque com um conjunto variado de sensores.

Capone et al.²⁰ desenvolveram um conjunto de sensores do tipo MOS pelo método sol-gel. Entre as vantagens desse método, os pesquisadores destacam a simplicidade, o baixo custo, a facilidade do controle da morfologia e da modificação química do filme e a alta porosidade alcançada, o que aumenta a superfície e, conseqüentemente, a eficiência dos sensores. Com o uso de um conjunto de quatro sensores desse tipo, o grupo realizou a classificação e o reconhecimento de óleos diferentes. Foram empregadas amostras de óleo de oliva, óleo de girassol e uma mistura de 70% de óleo de oliva e 30% de óleo de girassol. Por meio da aplicação da análise da componente principal (PCA) aos dados normalizados, foi possível identificar e distinguir as três amostras.

²⁰ Capone, S., Siciliano, P., Quaranta, F., Rella, R., Epifani, M., Vasanelli, L. Analysis of vapours and foods by means of an electronic nose based on a sol-gel metal oxide sensors array. *Sens. Actuators B*. **69**, 230-235 (2000).

Com o mesmo conjunto de sensores, os pesquisadores analisaram diariamente os vapores exalados por amostras de leite durante um período de sete dias. Dessa forma, foi possível realizar uma classificação do leite em função do tempo, até o momento em que o produto começa a se tornar rançoso. Os autores ressaltam os resultados mais satisfatórios nos primeiros três dias. A partir do quarto dia, quando o processo de deterioração começa a se tornar evidente, os pontos tornam-se mais agrupados. Mesmo assim, o equipamento possui o potencial necessário para a aplicação à qual se propõe. O resultado da análise por PCA encontra-se na Figura 1.22.

Figura 1.22: PCA para uma amostra de leite analisada diariamente por um conjunto de quatro sensores preparados pelo método sol-gel.

Os fabricantes de bebidas estão constantemente preocupados com a manutenção do sabor e do aroma de seus produtos, bem como com os padrões de qualidade a serem seguidos durante a fabricação.

A principal dificuldade encontrada na análise e na identificação de bebidas alcoólicas por um nariz eletrônico é a alta concentração de álcool e água em comparação com as substâncias responsáveis pelo aroma. Ao longo dos anos, diversos trabalhos vêm tentando utilizar arranjos de sensores no controle de

qualidade desse tipo de bebida^{21,22}. Os problemas encontrados quase sempre se resumem na falta de sensibilidade dos sensores, que fornecem elevados sinais para água e álcool, por sua vez irrelevantes para o sabor e o aroma do produto.

Herbele et al.²³ conseguiram um resultado interessante na análise de cervejas e vinhos. Dada a dificuldade com a resposta dos sensores ao etanol e à água, os pesquisadores realizaram uma pré-separação cromatográfica dos componentes das bebidas. Dessa forma, cada componente, depois de separado pela coluna cromatográfica, foi analisado por um sistema modular, composto por oito sensores de microbalanças de quartzo e oito MOS (SnO₂). As respostas dos sensores foram analisadas por PCA e os resultados, antes e após o processo de pré-separação para oito marcas diferentes de cerveja, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 1.23 e 1.24.

Figura 1.23: Resultado para oito marcas diferentes de cerveja antes do processo de pré-separação.

²¹ Pearce, T. C. An electronic nose for the monitoring of the flavor of beer. *Analyst* **118**, 371-377 (1993).

²² Landas, E. Off-flavours in beer. *Braunwelt Int.* 217-223 (1991)

²³ Herbele, I., Liebming, A., Weimar, U., Göpel, W. Optimised sensor arrays with chromatographic pre-separation: characterisation of alcoholic beverages. *Sens. Actuators B.* **68**, 53-57 (2000).

Figura 1.24: Resultado para oito marcas diferentes de cerveja após o processo de pré-separação.

Os resultados mostram a contribuição da pré-separação para a distinção das amostras de cerveja. Para amostras de vinho, a pré-separação proporcionou apenas uma melhoria discreta nos resultados, provavelmente por maior contribuição de outros componentes, que não o etanol, para o aroma da bebida, o que possibilitou melhor desempenho para o arranjo de sensores.

Muenchmeyer et al.²⁴ desenvolveram uma unidade de aprisionamento e desorção térmica (*trap and thermal desorption unit*), também chamada de unidade de enriquecimento, para ser utilizada em conjunto com um nariz eletrônico. A unidade é capaz de realizar um enriquecimento seletivo – empregando um material adsorativo e temperatura apropriados – de determinados componentes da amostra a ser analisada, o que minimiza a influência do etanol e da água em análises de bebidas alcoólicas.

Utilizando uma temperatura de 25°C, os pesquisadores conseguiram extrair seletivamente o etanol de amostras de cervejas, de modo a obter uma diferenciação entre cinco cervejas do mesmo tipo produzidas em cinco regiões distintas da Áustria (Figura 1.25).

²⁴ Muenchmeyer, W., Walte, A., Matz, G. Improving electronic noses using a trap and thermal desorption unit. *Sens. Actuators B.* **69**, 379-383 (2000).

Figura 1.25: Resultado para cinco cervejas do mesmo tipo produzidas em regiões distintas da Áustria após a utilização da unidade de enriquecimento.

O grupo aplicou a unidade de enriquecimento na análise de seis tipos diferentes de mel. Os gráficos de PCA obtidos para os testes antes e após o acoplamento da unidade ao arranjo de sensores são mostrados respectivamente nas Figuras 1.26 e 1.27.

Figura 1.26: Resultado para seis tipos distintos de mel antes da utilização da unidade de enriquecimento.

Figura 1.27: Resultado para seis tipos distintos de mel após a utilização da unidade de enriquecimento.

A melhoria na seletividade foi atribuída à presença de substâncias orgânicas bastante voláteis aprisionadas na unidade, em todos os tipos de mel, mas que não contribuem para os diferentes sabores e aromas.

Shaw et al.²⁵ utilizaram um arranjo de sensores para classificar amostras de suco de laranja de acordo com a forma de processamento. As amostras analisadas foram de três tipos: suco de laranja pasteurizado, suco de laranja concentrado congelado e suco de laranja reconstituído.

Os componentes voláteis de 41 amostras de suco de laranja foram inicialmente quantificados por cromatografia gasosa. A análise discriminante, utilizando 11 desses componentes voláteis, resultou na separação das amostras de acordo com o tipo de processamento, como mostra a Figura 1.28.

²⁵ Shaw, P. E., Rouseff, R. L., Goodner, K. L., Bazemore, R., Nordby, H., E., Widmer, W. W. Comparison of headspace GC and electronic sensor techniques for classification of processed orange juices. *Lebensm. Wiss. u. Technol.* **33**, 331-334 (2000).

Figura 1.28: Resultado para 41 amostras de suco de laranja processadas de maneiras diferentes, utilizando cromatografia gasosa.

Um teste análogo, realizado com um conjunto de 11 sensores, originou o resultado mostrado pela Figura 1.29.

Figura 1.29: Resultado para 41 amostras de suco de laranja processadas de maneiras diferentes, utilizando um conjunto de 11 sensores.

Observa-se que há uma separação – ainda que não total – das amostras de suco de laranja de acordo com o processamento. É possível observar alguns poucos pontos não totalmente separados. Isso mostra que, para essa aplicação, o uso de métodos cromatográficos ainda é mais eficiente.

Os autores não realizaram nenhum tipo de normalização matemática com os resultados, artifício bastante utilizado por outros autores, o que mostra que a técnica pode atingir bons resultados, uma vez que já se observa uma separação das amostras apenas com o sinal fornecido pelos sensores. Cabe ressaltar que os vapores emitidos pelas amostras de suco de laranja tiveram 25 componentes identificados, evidenciando a complexidade de tais vapores.

Ainda no campo das bebidas, Martí et al.²⁶, utilizando um conjunto de sensores do tipo MOS acoplados a um espectrômetro de massa, conseguiram distinguir amostras do mesmo tipo de conhaque em diferentes estágios de envelhecimento. A análise dos dados foi feita por PCA (Figura 1.30). O grupo de pesquisadores obteve resultados semelhantes para amostras de vinhos tintos e brancos de origens diferentes.

Figura 1.30: PCA dos dados obtidos de um conjunto de sensores MOS para três amostras do mesmo tipo de conhaque em diferentes estágios de envelhecimento.

²⁶ Martí, M., P., Boqué, R., Busto, O., Guasch, J. Electronic noses in the quality control of alcoholic beverages. *Trends in Analytical Chemistry* **24** (1), 57-66 (2005).

Innawong et al.²⁷ empregaram um conjunto de seis sensores piezoelétricos de polaridades diferentes na análise de óleos de amendoim utilizados na fritura de frangos em restaurantes do tipo *fast food*. O restaurante que forneceu as amostras faz uso do óleo 14 horas por dia, durante três dias, efetuando o descarte ao final do terceiro dia.

Através de métodos tradicionais, os autores analisaram alguns parâmetros das amostras de óleo e verificaram que as maiores variações se deram na constante dielétrica e na porcentagem de ácidos graxos livres. O óleo para descarte chega a ter valores até 73% maiores que o óleo novo. Como o óleo sofre um processo de oxidação conforme é utilizado, liberando muitos compostos voláteis, os pesquisadores realizaram testes com as amostras em duas temperaturas diferentes, de forma a verificar a resposta dos sensores a esse parâmetro.

A Figura 1.31 mostra um gráfico das respostas dos sensores para as amostras de óleo a uma temperatura de 80°C. Observa-se uma separação entre as amostras de acordo com o tempo de uso, principalmente entre o óleo do primeiro dia e o óleo a ser descartado.

Figura 1.31: Respostas dos sensores para amostras de óleo em diferentes estágios de utilização.

²⁷ Innawong, B., Mallikarjunan, P., Marcy, J. E. The determination of frying oil quality using a chemosensory system. *Lebensm. Wiss. u. Technol.* **37**, 35-41 (2004).

Para os autores, são necessários mais testes a fim de atingir condições ótimas que levem a uma separação ainda melhor das amostras, mas afirmam que o resultado já é satisfatório e mostra o potencial do equipamento. Segundo o grupo de pesquisadores, o óleo se torna impróprio para uso ao final do terceiro dia, mas há estabelecimentos que utilizam o mesmo óleo por períodos maiores, de até oito dias, o que sugere a necessidade do uso de um equipamento portátil por órgãos de fiscalização.

Durante o processo de controle de qualidade nas indústrias alimentícias, a etapa denominada de teste discriminante consiste de procedimentos comparativos que visam a identificar diferenças ou similaridades sensoriais entre produtos, sem uma análise de características individuais.

Um dos testes mais utilizados nas indústrias de alimentos é o chamado teste do triângulo, responsável por verificar diferenças significativamente perceptíveis entre dois produtos. No teste, três amostras do mesmo produto são apresentadas a um avaliador; duas são idênticas e diferentes da terceira. O avaliador deve selecionar a amostra diferente. O problema desse tipo de teste é que são necessárias, pelo menos, dezoito pessoas, o que torna a obtenção da resposta um processo demorado e trabalhoso demais para análises rotineiras. Para auxiliar o processo, Mannino e colaboradores²⁸ criaram um teste simples e rápido, que dispensa a presença de avaliadores, para substituir os testes do triângulo tradicionais. Utilizando um nariz eletrônico constituído de 10 sensores MOSFET, 12 sensores MOS e um sensor de umidade, os pesquisadores testaram dez tipos de produtos alimentícios: molho de tomate, leite, maionese, suco de laranja, cereal matinal (flocos de milho), café, chocolate, óleo extra virgem, macarrão e queijo. Paralelamente, realizou-se o teste sensorial tradicional. Os resultados na análise por PCA encontram-se na Figura 1.32.

²⁸ Benedetti, S., Pompei, C., Maninno, S. Comparison of an electronic nose with the sensory evaluation of food products by "triangle test". *Electroanalysis* **16(21)**, 1801-1805 (2004).

Figura 1.32: Resultados dos testes de similaridade para diversos alimentos, utilizando um nariz eletrônico.

A figura mostra que o sistema foi capaz de distinguir com perfeição as amostras distintas do mesmo alimento. A comparação com o teste tradicional evidenciou que, além de mais rápido, o conjunto de sensores se mostrou mais eficiente, pois detectou diferenças entre as amostras com 100% de eficiência, enquanto o teste tradicional apresentou uma eficiência de apenas 50%.

Os laticínios compreendem um campo no qual os narizes eletrônicos encontram muitas aplicações²⁹. Os recentes avanços dos pesquisadores reduziram problemas relacionados à influência da umidade e da temperatura sobre os sinais dos sensores, o que abriu a possibilidade de aplicação dos aparelhos de maneira mais eficiente.

Pillonel et al.³⁰ investigaram os compostos voláteis emitidos por amostras de queijo Emmental de diversas regiões da Europa. Diversos fatores podem influenciar esses compostos, uma vez que a forma como as vacas produtoras do leite utilizado são alimentadas e os processos de manufatura dos queijos são característicos de cada região.

Utilizando um aparelho de cromatografia gasosa acoplado a um nariz eletrônico, os pesquisadores fizeram a análise de 20 amostras diferentes de

²⁹ Ampuero, S., Bosset, J. O. The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sens. Actuators B*. **94**, 1-12 (2003).

³⁰ Pillonel, L., Ampuero, S., Tabacchi, R., Bosset, J. O. Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *Eur. Food Res. Technol.* **216**, 179-183 (2003).

queijo. Foram realizadas quatro replicatas de cada amostra e os resultados, analisados por PCA. O resultado encontra-se na Figura 1.33.

Figura 1.33: Resultado para amostras de queijo Emmental de diversas regiões da Europa.

Os autores ressaltam que melhores resultados são obtidos quando são utilizadas amostras de um número limitado de regiões. Dessa forma, as classificações podem ser realizadas com 100% de certeza. Quando se aumentou a variedade de amostras, a certeza na classificação foi reduzida para 80%.

Labreche et al.³¹ utilizaram um arranjo de sensores para analisar o tempo de prateleira de amostras de leite. Para isso, amostras de leite foram armazenadas por 52 dias a temperatura ambiente e a 5°C. Foram realizadas medidas com o nariz eletrônico e, paralelamente, efetuou-se a contagem de bactérias por métodos tradicionais, a fim de identificar alguma correlação entre a contagem de bactérias e os sinais dos sensores. Um gráfico da resposta dos sensores para amostras em diversos estágios de envelhecimento a 5°C é apresentada na Figura 1.34.

³¹ Labreche, S., Bazzo, S., Cadê, S., Chanie, E. Shelf life determination by electronic nose: application to milk. *Sens. Actuators B.* **106**, 199-206 (2005).

Figura 1.34: Respostas normalizadas dos sensores para amostras de leite em diferentes estágios de envelhecimento.

Os pontos A, B, C e D são classificados pelos autores como eventos significativos ao longo do tempo, pois indicam mudanças claras na condição do leite conforme o tempo de armazenamento.

Através de relações matemáticas, os pesquisadores foram capazes de estabelecer uma correlação entre o número de bactérias nas amostras de leite, determinado por um método tradicional de contagem, e o sinal fornecido pelos sensores, mostrando a possibilidade de aplicação do sistema no controle de qualidade do leite.

A determinação da qualidade de laticínios de acordo com o tempo de estocagem também foi objeto de estudo de Benedetti et al.³². Utilizando um arranjo de 22 sensores, sendo 12 do tipo MOSFET e 10 do tipo MOS, os pesquisadores analisaram amostras de queijo do tipo Crescenza, bastante tradicional na Itália, cujos principais atributos são a maciez, o frescor, a cor brilhante e a baixa acidez, características que passam por um processo de deterioração de acordo com o tempo e a forma de estocagem. As medidas foram

³² Benedetti, S., Sinelli, N., Buratti, S., Riva, M. Shelf life of Crescenza cheese as measured by electronic nose. *J. Dairy Sci.* **88**, 3044-3051 (2005).

realizadas com amostras recém-produzidas e posteriormente a cada três dias, por um período total de 31 dias. As respostas dos sensores foram analisadas por PCA e o resultado, com as amostras agrupadas em três categorias, encontra-se na Figura 1.35.

Figura 1.35: Resultado para amostras de queijo Crescenza de acordo com o tempo de estocagem.

Um dos maiores problemas enfrentados durante a estocagem de grãos é o crescimento de fungos e outros microorganismos patogênicos que podem contaminar perigosamente o produto com suas toxinas, diminuir seu valor nutricional e provocar alterações no aspecto, sabor e aroma, o que prejudica a venda ao consumidor.

Tradicionalmente, a detecção de microorganismos em amostras de grãos é realizada através do crescimento de culturas em meios apropriados, o que requer dias de testes para a obtenção do resultado e torna essa técnica mais trabalhosa e lenta demais para uma indústria que busca resultados cada vez mais rápidos.

Com intuito de desenvolver um método mais rápido e eficiente para a detecção de contaminação de grãos por microorganismos, Paolesse et al.³³

³³ Paolesse, R., Alimelli, A., Martinelli, E., Di Natale, C., D'Amico, A., D'Egidio, M. G., Aureli, G., Ricelli, A., Fanelli, C. Detection on fungal contamination of cereal grain samples by an electronic nose. *Sens. Actuators B.* **119**, 425-430 (2006).

utilizaram um aparelho dotado de sensores com porfirinas modificadas como camada ativa na análise de diversas amostras de trigo contaminadas com dois dos tipos de fungos mais comumente encontrados em grãos: o *Penicillium chrysogenum* e o *Fusarium verticillioides*. Foram utilizadas amostras de grãos com diversos teores de água na tentativa de correlacionar o perfil dos voláteis emitidos à presença dos fungos e ao teor de água nos grãos (denominada pelos autores como atividade de água, a_w). Foram utilizadas amostras pré-esterilizadas e amostras inoculadas com um dos fungos. O resultado da análise dos dados, realizada por PCA, encontra-se na Figura 1.36.

Figura 1.36: Resultado do conjunto de sensores para diversas amostras de trigo. **A:** amostra sem umidade, **B:** $a_w=0,85$ esterilizada, **C:** $a_w=0,85$ esterilizada, **D:** $a_w=0,85$ inoculada com *P. chrysogenum*, **E:** $a_w=0,95$ inoculada com *F. verticillioides*.

A figura mostra que as amostras D e E, contaminadas por *P. chrysogenum* e *F. verticillioides*, respectivamente, são claramente distintas entre si e dos grãos sem umidade. O resultado também indica que os teores de água apresentam importância muito grande no perfil de voláteis emitidos pelo produto, uma vez que amostras com o mesmo teor de água se situaram na mesma região do gráfico,

independentemente da contaminação por fungos. Isso se mostra claro pelas sobreposições B – D e C – E, que trazem componentes com o mesmo teor de água.

De qualquer forma, considerando-se apenas a contaminação dos grãos de trigo, o arranjo de sensores se mostrou uma ferramenta hábil na determinação da presença de fungos nesse tipo de produto, assim como em grãos em geral.

A presença do fungo *Fusarium verticillioides* também representa um problema na indústria do milho, pois seus grãos podem ser facilmente estragados em contato com tal microorganismo. Dado tal fato, Falasconi et al.³⁴ produziram um nariz eletrônico composto por seis sensores do tipo MOS e um sensor de umidade relativa para a detecção de tal fungo em amostras de grãos de milho.

Para a realização das medidas, foram utilizados quatro tipos diferentes de *Fusarium verticillioides*. Dois deles classificados como FB1⁺, por serem capazes de produzir a toxina Fumonisina B1, e dois deles classificados como FB1⁻, por não serem capazes de produzi-la.

Foram utilizadas amostras de milho esterilizadas e inoculadas com os fungos FB1⁺ e FB1⁻. Realizaram-se medidas 48, 72 e 96 horas após a inoculação. As respostas dos sensores foram tratadas por PCA e encontram-se na Figura 1.37.

No gráfico correspondente a 96 horas após a inoculação, são destacados dois pontos (1 e 2), considerados como erros experimentais atribuídos a um descontrole do teor de umidade relativa no momento das medidas.

³⁴ Falasconi, M., Gobbi, E., Pardo, M., Dela Torre, M., Bresciani, A., Sberveglieri, G. Detection of toxigenic strains of *Fusarium verticillioides* in corn by electronic olfactory system. *Sens. Actuators B.* **108**, 250-257 (2005).

Figura 1.37: Resultados de um arranjo de sensores para amostras de grãos de milho esterilizadas e contaminadas por dois tipos de fungos *F. verticillioides* 48, 72 e 96 horas após a inoculação.

Os resultados indicam uma clara distinção entre as amostras estéreis e as contaminadas. É importante destacar que essa distinção já é perceptível 48 horas após a inoculação, quando a contaminação ainda é reversível. O poder de distinção dos sensores é tão grande que é possível determinar qual tipo de fungo é o responsável pela contaminação.

A revisão apresentada mostrou o potencial de aplicação dos narizes eletrônicos na análise de alimentos e bebidas. Os trabalhos citados representam apenas uma pequena porção do que pode ser encontrado na literatura, bastante ampla e completa, não só na aplicação a alimentos, mas na utilização dos narizes eletrônicos de maneira geral.

O desenvolvimento de técnicas que separam ou selecionam um componente a ser identificado pelo arranjo de sensores parece ter encontrado um local de grande importância nas pesquisas de olfatos artificiais, dada a imensa

complexidade apresentada pelo aroma de uma substância. Dessa forma, a utilização de arranjos de sensores acoplados a equipamentos de cromatografia e sistemas de pré-concentração de um determinado componente será cada vez mais comum.

Os sistemas de reconhecimento de padrões e a forma de tratamento dos dados fornecidos pelos sensores são de suma importância para a utilização de um nariz eletrônico, o que evidencia o trabalho em conjunto com matemáticos, estatísticos e cientistas de computação que busquem um constante aperfeiçoamento dessas técnicas.

A criação de um arranjo de sensores possível de ser utilizado em medidas de campo, dotado de portabilidade mínima e capaz de fornecer uma resposta quase imediata ao operador é mais uma das etapas a serem atingidas no processo de desenvolvimento de narizes eletrônicos.

O futuro dos narizes eletrônicos se mostra bastante promissor, uma vez que a demanda da indústria por resultados cada vez mais confiáveis, rápidos e de baixo custo nos testes de controle de qualidade é cada vez maior. A variedade de compostos capazes de funcionar como camadas ativas é enorme e a criação de estruturas modificadas amplia ainda mais o espectro de ação dos arranjos de sensores.

Sendo assim, as pesquisas caminharão no sentido de desenvolver sensores com maior especificidade, maior sensibilidade e que sofram cada vez menos interferência de fatores que não contribuem de maneira significativa para o aroma dos produtos, como a umidade para os laticínios e bebidas em geral e o álcool para as bebidas alcoólicas. Nesse sentido, os sensores de polímeros condutores devem ter sua utilização aumentada, dadas as condições amenas de utilização, a facilidade de modificações nas estruturas químicas e de confecção dos sensores.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de sensores de gases, com emprego de polímeros condutores como camada ativa, para utilização em narizes eletrônicos, cresceu consideravelmente. Entre as razões para esse crescimento, podem ser destacadas: (a) a facilidade da síntese dos polímeros; (b) a ampla possibilidade de variação estrutural, atrativo aos pesquisadores para a obtenção de sensores cada vez mais seletivos; (c) a operação à temperatura ambiente, ao contrário dos sensores tipo MOS que, em geral, necessitam de temperaturas acima de 150°C; (d) o baixo consumo de energia; (e) a ampla resposta a vapores de compostos orgânicos.

Nosso grupo de pesquisa iniciou uma nova linha de investigação, aplicando poli(*p*-fenilenovinileno)s, PPVs, polímeros condutores amplamente utilizados em dispositivos optoeletrônicos^{1,2} – como LEDs (diodos emissores de luz), células solares e *displays* –, na confecção de sensores de gases. Nos trabalhos desenvolvidos^{3,4,5} utilizaram-se sensores de um mesmo tipo de polímero e as aplicações foram limitadas à identificação de solventes orgânicos.

Os objetivos desta dissertação de mestrado envolvem (a) a síntese eletroquímica e a caracterização espectroscópica de quatro PPVs semelhantes, substituídos por cadeias laterais de comprimentos distintos (Figura 2.1); (b) a dopagem desses polímeros com ácidos de Lewis; (c) a construção de sensores de gases, com emprego dos polímeros dopados, e estudo de suas respostas resistivas (ou de impedância) diante da exposição a diversas substâncias

¹ Gruber, J., Li, R. W. C., Aguiar, L. H. J. M. C., Benvenho, A. R. V., Lessmann, R., Hümmelgen, I. A. A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices.. *J. Mater. Chem.*, **15**, 517-522 (2005).

² Gruber, J., Li, R. W. C., Aguiar, L. H. J. M. C., Garcia, T. L., Oliveira, H. P. M., Nogueira, A. F. Electrochemical synthesis, characterization and photophysics of a poly(fluorenylene vinylene) derivative. *Synth. Met.*, **156**, 104-109 (2006).

³ Yoshikawa, E. K. C. Eletro-síntese de novos poli(*p*-fenilenovinileno)s e estudo de sua aplicação potencial em dispositivos opto-eletrônicos e narizes eletrônicos. Tese de Doutorado, IQ/USP (2004).

⁴ Szulc, R. L., Rosa, R. M., Li, R. W. C., Gruber, J. Conducting polymer-based chemiresistive sensors for organic vapours. *Macromol. Symp.*, **229**, 138-142 (2005).

⁵ Péres, L. O., Gruber, J. The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. *Mater. Sci. Eng. C*, **27**, 67-69 (2007).

orgânicas voláteis; (d) a construção de um nariz eletrônico utilizando os sensores mais adequados; (e) a construção de um sistema eletrônico de aquisição simultânea de dados fornecidos por um arranjo de quatro sensores e interfaceamento com um computador pessoal; (f) análise quali e quantitativa de odores complexos (por exemplo: vinhos, cafés, cervejas) mediante utilização de programas de reconhecimento de padrões.

Figura 2.1: PPVs sintetizados.

3.1) Síntese dos polímeros

O Esquema 3.1 apresenta a rota sintética seguida para a preparação dos polímeros **1** a **4**, bem como os rendimentos obtidos em cada etapa.

Esquema 3.1: Rota sintética para a preparação dos polímeros **1** a **4**.

O composto **6** foi preparado¹, em bom rendimento, pela clorossulfonação direta do *p*-xileno comercial (**5**), com uso de ácido clorossulfônico e clorofórmio como solvente. Trata-se de uma substituição eletrofílica aromática, em que não é necessário um ácido de Lewis, uma vez que o ácido clorossulfônico é forte o suficiente para protonar a si mesmo e originar o eletrófilo². A desprotonação do composto intermediário origina o composto desejado (Esquema 3.2).

1) Formação do Eletrófilo

2) Substituição Eletrofílica

Esquema 3.2: Mecanismo envolvido na reação de preparação do composto **6**

Para a redução do composto **6**³, empregaram-se zinco granulado e ácido sulfúrico concentrado em dioxano. O mecanismo dessa reação ainda não foi totalmente esclarecido⁴ e, decerto, envolve transferências de elétrons em várias etapas.

A preparação dos tioésteres³ **12**, **13**, **14** e **15** envolveu de início a síntese dos cloretos de ácido **10** e **11** a partir dos respectivos ácidos carboxílicos e cloreto de tionila, de acordo com procedimentos da literatura³. Já os compostos **8** e **9** foram adquiridos comercialmente.

¹ Rapoport, H., Roemmele, R., C. Removal of N-Arylsulfonyl Groups from Hydroxy α -Amino Acids, *J. Org. Chem.*, **53**, 2367-2371(1988).

² Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P. Organic Chemistry, Oxford University Press, (2004).

³ Adaptado de Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G., Tatchell, A. R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed., Longman Group, U.K. Limited, New York, NY (1989).

⁴ Smith, M. B., March, J. March's Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc. (2001).

As reações entre os cloretos de ácido e o composto **7**, feitas em éter etílico anidro, na presença de piridina como receptora de prótons, conduziram aos compostos **12**, **13**, **14** e **15** em bons rendimentos. Tratam-se de reações de adição nucleofílica do mercapteto à carbonila do cloreto de ácido, com a formação do intermediário tetraédrico, seguida da saída de cloreto (grupo de partida) (Esquema 3.3).

Esquema 3.3: Mecanismo proposto para as reações de preparação dos tioésteres **12**, **13**, **14** e **15**.

A partir dos tioésteres **12**, **13**, **14** e **15**, efetuou-se a preparação dos precursores poliméricos tetrabromados⁵ **16**, **17**, **18** e **19**, mediante reação com *N*-bromossuccinimida, peróxido de benzoíla, luz e calor em tetracloreto de carbono.

Para que a reação ocorra de forma favorável, é necessário que o halogênio esteja presente em baixas concentrações de forma a favorecer uma substituição alílica radicalar, o que justifica o uso de NBS no lugar de bromo molecular. Em geral, há uma quantidade muito pequena de bromo ou HBr presentes no NBS (provenientes de sua decomposição ao ar). Na presença de luz, calor e peróxido, o bromo formado é dissociado em radicais, que atacam ligações C – H. Como resultado produzem-se radicais alílicos (estabilizados por ressonância), os quais

⁵ Adaptado de Utley, J. H. P., Gao, Y. P., Gruber, J., Zhang, Y., Muñoz-Escalona, A. An electrochemical route to poly(p-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quinodimethanes - preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **5**, 1837-1845 (1995).

reagem com bromo, formando ligações C – Br. O mecanismo⁶ para a primeira substituição é mostrado no Esquema 3.4.

Formação de Br₂

Iniciação

Propagação

Esquema 3.4: Mecanismo proposto para a primeira substituição alílica radicalar na preparação dos precursores poliméricos **16**, **17**, **18** e **19**.

A reação continua, com a substituição dos outros átomos de hidrogênio alílico por bromo, até a formação do composto tetrabromado.

A fim de determinar os potenciais a ser utilizados nas eletrólises preparativas dos polímeros, realizaram-se ensaios de voltametria cíclica dos respectivos precursores poliméricos, utilizando um eletrodo de mercúrio, DMF

⁶ Sykes, P. A Primer to Mechanism in Organic Chemistry, 1st Ed., Prentice Hall (1995).

como solvente e TEAB como eletrólito suporte. Nos ensaios dos quatro precursores, foram observadas duas ondas catódicas irreversíveis. A Figura 3.1 mostra o voltamograma do composto **17**. A Tabela 3.1 apresenta os valores encontrados para todos os precursores.

Figura 3.1: Voltamograma do composto **17** (Hg, DMF/ TEAB 0,1 mol/L, 400 mV/seg).

Composto	E_1 (V vs Ag/AgBr)	E_2 (V vs Ag/AgBr)
16	-0,92	-1,36
17	-0,72	-1,44
18	-1,10	-1,60
19	-0,64	-1,41

Tabela 3.1: Valores dos potenciais de pico dos precursores poliméricos, obtidos por voltametria cíclica.

Os polímeros **1**, **2**, **3** e **4** foram preparados por meio de eletrólises potencioestáticas dos substratos **16**, **17**, **18** e **19** sobre cátodo de mercúrio. O mecanismo⁵, mostrado no Esquema 3.5, envolve a eliminação redutiva de dois brometos para a formação do intermediário quinodimetano correspondente **20**. Esse quinodimetano polimeriza espontaneamente nas condições do experimento. Forma-se o polímero isolante PPX que, por meio de uma segunda redução e eliminação de mais dois brometos, conduz ao PPV. O mecanismo proposto justifica o fato de a eletrólise ser realizada no segundo valor de potencial (E_{p2}) encontrado nos ensaios de voltametria cíclica. Assim, a primeira onda observada no voltamograma corresponde ao ganho de dois elétrons e à saída de dois íons brometo, com formação do polímero intermediário (PPX), e a segunda, à entrada de mais dois elétrons e à eliminação de mais dois íons brometo com formação do polímero conjugado (PPV).

Esquema 3.5: Mecanismo proposto para a reação de preparação do PPV.

3.2) Caracterização dos polímeros

3.2.1) Caracterização espectroscópica

Os espectros no infravermelho registrados para os polímeros apresentaram bandas características dos grupos funcionais presentes, o que comprova que estes foram preservados durante a polimerização. Para todos os polímeros foi possível observar uma banda de deformação angular ao redor de 950 cm^{-1} , de modo a indicar a configuração *trans* do grupo vinilênico. A título de exemplo, a Figura 3.2 apresenta o espectro do polímero 1.

Figura 3.2: Espectro no IV do polímero 1.

Assim como os espectros no infravermelho, os de RMN de ^1H também apresentaram os sinais esperados para cada estrutura. Entretanto, o alargamento dos sinais, típico em materiais poliméricos, inviabilizou a determinação da configuração (*cis* ou *trans*) dos grupos vinilênicos dos polímeros, pois não foi possível observar e determinar valores de constantes de acoplamento.

Nos espectros no ultravioleta, realizados na região entre 2,0 e 7,0 eV (≈ 600 nm e 200 nm), foi possível observar as bandas características de PPV, bem como estimar as energias de lacuna proibida (E_{gap}) atribuídas no início da transição de menor energia⁷. A Figura 3.3 mostra o espectro UV-VIS do polímero 1, ao passo que a Tabela 3.2 apresenta os resultados para todos os polímeros.

Figura 3.3: Espectro UV-VIS, obtido em CCl_4 , do polímero

Polímero	Transições eletrônicas			E_{gap} (eV) ^a
	$\pi - \pi^*$ - sistema conjugado (nm)	$\pi_{\text{deslocalizado}} - \pi_{\text{localizado}}^*$ $\pi_{\text{localizado}} - \pi_{\text{deslocalizado}}^*$ (nm)	$\pi - \pi^*$ - anel aromático isolado (nm)	
1	386	330	241	2,6
2	390	326	237	2,8
3	375	314	234	2,6
4	335	309	225	2,8

^a E (eV) = $1239,6 / \lambda$ (nm)

Tabela 3.2: Valores das transições eletrônicas características para os polímeros, obtidos dos espectros UV-VIS.

⁷ Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 1389-1410 (1987).

3.2.2) Análise por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)

As informações acerca do tamanho médio das cadeias poliméricas, obtidas com base nas análises de SEC de suas frações solúveis, estão organizadas na Tabela 3.3. M_w diz respeito à massa molar ponderal média das cadeias poliméricas, que leva em consideração as massas das macromoléculas presentes na amostra. M_n representa a média numérica das massas molares das cadeias poliméricas. M_w/M_n é o coeficiente de polidispersividade, igual a um para polímeros monodispersos ideais (algumas proteínas, por exemplo) e n representa o grau de polimerização, isto é, o número médio de unidades repetitivas que formam as cadeias poliméricas.

Polímero	$\bar{M}_w$ (x 10 ³ g/ mol)	$\bar{M}_n$ (x 10 ³ g/ mol)	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	n
1	37	25	1,4	210
2	59	34	1,7	305
3	53	29	1,8	230
4	66	40	1,6	210

Tabela 3.3: Resultados dos ensaios de SEC para os quatro polímeros.

A Figura 3.4 mostra o gráfico da SEC obtido para o polímero 1.

Figura 3.4: Gráfico obtido por SEC para o polímero 1.

Os elevados valores das massas molares ponderal e numérica, bem como os graus de polimerização, indicam que o método eletroquímico de polimerização se mostrou bastante eficiente, além de empregar temperatura e pressão ambientes, condições economicamente interessantes. É importante destacar que esses polímeros não poderiam ser sintetizados via rotas sintéticas mais tradicionais, como a de Wessling⁸, que utiliza baixa pressão e temperatura elevada, visto que os substituintes laterais das cadeias poliméricas são termicamente lábeis.

A análise dos gráficos de SEC obtidos mostra uma distribuição de massas molares bastante estreita (vide, por exemplo a Fig. 3.4), o que permite concluir que as cadeias poliméricas apresentam tamanhos bastante uniformes. Tal fato evidencia-se pelos baixos valores dos índices de polidispersividade, o que ressalta ainda mais a vantagem do método eletroquímico.

⁸ Wessling, R. A. The polymerization of xylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **72**, 55-56 (1985).

3.2.3) Análises térmicas

Os polímeros foram submetidos a ensaios de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), com o intuito de verificar suas estabilidades térmicas. As Figuras 3.5 a 3.8 mostram as curvas obtidas para os polímeros **2** e **3**. A Tabela 3.4, por sua vez, sumariza os eventos térmicos principais apresentados pelos polímeros **1** a **4**.

Figura 3.5: Curvas TG/DTG do polímero **2** obtidas sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 20°C/minuto.

Figura 3.6: Curvas TG/DTG do polímero **3** obtidas sob atmosfera de ar e razão de aquecimento de 20°C/minuto.

Figura 3.7: Curva DSC do polímero **2** obtida sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 20°C/minuto.

Figura 3.8: Curva DSC do polímero 3 obtida sob atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 20°C/minuto.

Polímeros	Início da degradação (°C)	Evento e perda de massa				Massa residual (%)
		1° (°C)	Δm (%)	2° (°C)	Δm (%)	
1	157	172	12,4	513	59,0	3,12
2	150	192	21,1	513	52,0	4,08
3	153	190	34,8	513	45,2	10,1
4	153	212	51,3	529	41,6	4,36

Tabela 3.4: Resultados dos ensaios de TG/DTG para os quatro polímeros

A análise das curvas e da tabela mostra que os quatro polímeros possuem estabilidades térmicas semelhantes, uma vez que apresentaram temperaturas do início da degradação muito próximas, ao redor de 150 °C.

Os resultados indicam também que a degradação dos polímeros ocorre, essencialmente, em dois eventos principais, centrados em 170 e 530 °C. As curvas de DSC, registradas apenas até 250 °C, revelam que o primeiro evento principal é sempre exotérmico. A curva do polímero **2** mostra a presença de um evento endotérmico ao redor de 180°C, o que poderia ser atribuído à fusão de pequeno oligômero presente em pequena quantidade.

Uma análise mais cuidadosa da Tabela 3.4 revela que a temperatura do primeiro evento aumenta do polímero **1** (172°C) para o polímero **4** (212°C), o mesmo ocorrendo com a porcentagem de perda de massa. Já esses mesmos parâmetros têm valores muito próximos para os quatro polímeros no segundo evento térmico. Isso sugere que o primeiro evento possa corresponder à decomposição da cadeia lateral, que aumenta do polímero **1** para o **4**. Já o segundo evento corresponderia à degradação da cadeia principal do PPV, que apresenta tamanhos próximos para os quatro polímeros, mesmo considerando-se os graus de polimerização (obtidos pelo ensaio de SEC). Entretanto, para se ter certeza acerca da afirmação acima, seria necessário um ensaio específico capaz de detectar e analisar o fragmento decomposto durante o primeiro evento térmico.

Todos os polímeros degradam-se quase completamente acima de 600°C, com resíduos variando entre 3 e 10% em massa, o que sugere os processos de combustão sofridos pelas amostras.

Finalmente, as análises de DSC não detectaram temperaturas de transição vítrea (T_g) em nenhum dos polímeros estudados.

3.3) Preparação e testes de sensores de gases

Para avaliar a sensibilidade dos polímeros como camada ativa em dispositivos de detecção de compostos voláteis, inicialmente, foi preparada uma solução do polímero em clorofórmio. Em seguida, esta foi dopada pela adição de um volume conhecido de uma solução de dopante no mesmo solvente, de modo que a porcentagem em massa de dopante na solução final resultasse em 15%.

Como dopante, utilizou-se ácido 10-canforssulfônico, do tipo oxidante (ácido de Lewis).

Devido ao fato de os polímeros serem formados por muitas unidades de repetição e apresentarem cadeias de tamanhos diferentes, agrupamentos de orbitais moleculares de energia semelhante originam bandas — designadas bandas de valência (originadas pelos HOMOs) e de condução (originadas pelos LUMOs). Nesses termos, o processo de dopagem promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, tornando condutor o polímero.

Os sensores são preparados pela deposição de filmes finos (por *casting*) dos polímeros dopados sobre eletrodos interdigitados (Figura 3.9).

Figura 3.9: Eletrodo interdigitado utilizado para a confecção dos sensores.

Para o teste dos sensores, foi desenvolvido um circuito microcontrolado para leitura, digitalização de sinais gerados por um conjunto de sensores de gases e transmissão para um computador.

O circuito proposto (Figura 3.10) é formado por quatro condutivímetros⁹, conectados aos sensores de gases, cuja condutividade elétrica varia em função da natureza e concentração do gás de exposição. As leituras efetuadas pelos condutivímetros são digitalizadas e transmitidas a um computador (PC) por meio de um microcontrolador.

⁹ Rocha, R. T., Gutz, I. G. R., Do Lago, C. L. A low-cost and high-performance conductivity meter *J. Chem. Educ.*, **74**, 572-574 (1997).

No PC, um software de aquisição de dados gera um arquivo de extensão *.txt*, o qual serve como base para a construção de gráficos para futuro reconhecimento dos padrões de resposta dos sensores.

O software desenvolvido e o circuito microcontrolado permitem efetuar 25 leituras por segundo em cada sensor, totalizando 30.000 leituras por ensaio de exposição a um gás particular. Esse conjunto de dados permite gerar gráficos de resposta vs. tempo e de PCA (análise do componente principal).

Figura 3.10: Esquema do sistema utilizado nos testes dos sensores de gases.

A resposta e a seletividade dos sensores poliméricos foram avaliadas por meio de sua exposição, em recipiente fechado, a ar saturado (a 25 °C) com vapores de diversos compostos orgânicos voláteis (VOCs)¹⁰ por 30 segundos (tempo de resposta), seguidos de 3 minutos de exposição a ar limpo e seco (tempo de recuperação) para que a resistência do sensor retornasse a um valor

¹⁰ Brown, S. K., Sim, M. R., Abramson, M. J., Gray, C. N. Concentrations of Volatile Organic Compounds in Indoor Air – A Review. *Indoor Air*, **4**, 123-134 (1994).

mais próximo possível de antes da exposição. A variação da resistência foi continuamente monitorada ao longo do experimento e o arquivo *txt* originado pelo programa de aquisição permitiu a construção de gráficos de resposta ao longo do tempo. As Figuras 3.11 e 3.12 mostram o resultado para três sensores dos polímeros 1 e 4.

Figura 3.11: Gráfico de resposta ao longo do tempo para três sensores do polímero 1.

Figura 3.12: Gráfico de resposta ao longo do tempo para três sensores do polímero 4.

Como pode ser visto, os sensores de ambos os polímeros foram sensíveis a todos os compostos testados, além de responderem diferentemente a eles. Para o polímero 1, observa-se um aumento no valor da resposta para a acetona, enquanto nos demais solventes percebe-se uma queda em relação ao valor anterior à exposição. Já para o polímero 4, todos os solventes apresentam uma diminuição no valor da resposta. Mesmo quando observada uma mesma tendência de variação, o formato da curva de resposta foi diferente em cada caso. Observa-se ainda que o polímero 4 é muito pouco sensível aos vapores de tolueno, dada a pequena variação observada no gráfico em comparação aos outros solventes e ao sinal do mesmo solvente para o polímero 1.

Outro ponto a ser destacado é a excelente reprodutibilidade apresentada pelos seis sensores testados, levando-se em consideração que a principal diferença entre eles é a espessura do filme polimérico, variável difícil de ser controlada devido à técnica utilizada para a confecção dos sensores (*casting*). Como a espessura do filme tem relação direta com a amplitude do sinal do sensor,

chega-se à conclusão de que os sensores do polímero **1** apresentaram melhor uniformidade nas espessuras dos filmes do que os sensores do polímero **4**, que indicaram boa reprodutibilidade e formatos de curvas idênticos, mas diferentes amplitudes de sinais, principalmente do sensor 3.

A capacidade dos sensores de distinguir os compostos testados foi avaliada com base em um gráfico de resposta relativa (R_a) *versus* recuperação relativa (R_b) (Figuras 3.14 e 3.15). Os valores de R_a e R_b foram obtidos, respectivamente, das Equações 3.1 e 3.2¹¹:

$$R_a = \frac{R_2 - R_1}{R_1} * 100\% \quad (3.1)$$

$$R_b = \frac{R_2 - R_3}{R_1} * 100\% \quad (3.2)$$

Onde (Figura 3.13):

R_1 = resposta absoluta medida antes da exposição a determinado vapor

R_2 = resposta absoluta medida imediatamente após a exposição a determinado vapor

R_3 = resposta absoluta medida após a recuperação.

Figura 3.13: Pontos utilizados para o cálculo de R_a e R_b para um determinado tipo de vapor.

¹¹ Gruber, J., Yoshikawa, E. K. C., Bao, Y., Geise, H. J. Synthesis of a novel poly(*p*-phenylene-vinylene) derivative and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with an unusual response to organic vapours. *e-Polymers*, **14**, 1-9 (2004).

Figura 3.14: Gráfico de R_A vs R_B para três sensores do polímero 1

Figura 3.15: Gráfico de R_A vs R_B para três sensores do polímero 1

A observação do gráfico com os melhores pontos selecionados permite verificar o poder seletivo dos sensores capazes de distinguir os solventes testados, uma vez que estes se localizam em regiões distintas. O poder de distinção é ainda maior em combinações de solventes do tipo metanol – hexano, metanol – éter etílico, metanol – tolueno, éter etílico – hexano.

Cabe salientar também que a resposta dos sensores a determinado tipo de vapor não se deve unicamente às propriedades físicas do composto testado, uma vez que o sistema foi capaz de detectar e distinguir solventes polares (como o acetato de etila) de outros totalmente apolares (hexano, por exemplo), bem como solventes com elevada pressão de vapor (como o éter) de solventes de ponto de ebulição bem mais elevado (tolueno, por exemplo). Isso leva à conclusão de que há uma interação de natureza química dos vapores com o filme polimérico dopado dos sensores, interação esta que é reversível, uma vez que, após o período de recuperação, o valor de resposta dos sensores é praticamente o mesmo de antes da exposição.

Outro ponto interessante a ser ressaltado é a especificidade apresentada pelos sensores confeccionados com polímeros diversos. Ambos os sensores foram capazes de diferenciar metanol, hexano, tolueno e éter etílico. Apenas os sensores do polímero **1** puderam diferenciar acetato de etila dos demais solventes e somente os sensores do polímero **2** foram capazes de distinguir diclorometano dos demais solventes. Isso mostra ser possível – ainda que, nesse caso, apenas com um solvente – obter especificidades diferentes com base em modificações não tão grandes na estrutura do polímero. Ambos os polímeros possuem a mesma função química, diferindo apenas no comprimento da cadeia lateral.

Durante a execução dos testes, cogitou-se a possibilidade de relacionar outros parâmetros, também extraídos dos gráficos de resposta ao longo do tempo, com os valores de resposta relativa, R_a , e recuperação relativa, R_b , visando a uma melhor seletividade de um conjunto de sensores. Essa situação foi motivada principalmente pela possibilidade de vapores de duas substâncias diferentes apresentarem valores máximos muito próximos nos gráficos de resposta *versus*

tempo, o que resultaria na pouca diferença entre valores de R_a , uma vez que os valores máximos de resposta são utilizados no cálculo de R_a .

A observação dos formatos das curvas de resposta dos sensores e dos parâmetros extraídos dos gráficos permitiu o cálculo de duas novas variáveis. São elas: o tempo necessário para a resposta do sensor atingir metade do seu valor máximo ($\Delta t_{1/2}$ resposta, em segundos) e o tempo necessário para a resposta atingir metade do valor final após o início da recuperação ($\Delta t_{1/2}$ recuperação, em segundos). Os parâmetros extraídos dos gráficos de resposta continuam sendo R_1 , R_2 e R_3 (vide Figura 3.13). As Equações 3.3 e 3.4 mostram como os valores são calculados:

$$\Delta t_{1/2} \text{ resposta} = t ([R1 + R2]/2) - t (R1) \quad (3.3)$$

$$\Delta t_{1/2} \text{ recuperação} = t ([R2 + R3]/2) - t (R2) \quad (3.4)$$

De posse dos valores de R_a , $\Delta t_{1/2}$ resposta e $\Delta t_{1/2}$ recuperação, foram confeccionados gráficos tridimensionais de seletividade para os mesmos ensaios com compostos orgânicos voláteis realizados anteriormente. O resultado com os melhores pontos para quatro sensores confeccionados com o polímero **1** é apresentado na Figura 3.16.

Figura 3.16: Gráfico de R_a , $\Delta t_{1/2}$ resposta e $\Delta t_{1/2}$ recuperação para quatro sensores do polímero 1.

É interessante notar que, com o emprego dessa nova metodologia, foi possível distinguir dois compostos estruturalmente muito semelhantes: o tolueno (metilbenzeno) e o *p*-xileno (1,4-dimetilbenzeno). O resultado mostra os pontos referentes a cada solvente localizados com maior distância, se comparados aos gráficos bidimensionais registrados anteriormente. A disposição dos pontos em três dimensões melhora a visualização e possibilita maior seletividade dos testes. Isso é verificado claramente quando se comparam, por exemplo, os pontos correspondentes ao tolueno e ao acetato de etila, bem mais próximos no gráfico de R_a vs R_b (Figura 3.14) do que na figura acima. Dessa forma, aumenta-se o grau de confiança na detecção dos compostos. As duas metodologias são utilizadas nos ensaios subseqüentes, cujos melhores resultados são apresentados a seguir.

Com objetivo de obter um padrão de resposta para cada substância, o qual poderia ser empregado por um programa de reconhecimento de padrões para a identificação da substância, foram realizados testes utilizando-se sensores confeccionados com polímeros diferentes. O gráfico de resposta ao longo do tempo para um arranjo com sensores dos polímeros 1, 3 e 4 pode ser visto na Figura 3.17.

Figura 3.17: Respostas ao longo do tempo para sensores do polímero 1 (preto), 3 (vermelho) e 4 (verde).

Conforme a análise do gráfico, cada sensor responde de maneira diferenciada aos vapores de cada solvente. Mesmo apresentando sinais que geram formatos de curva semelhantes, as amplitudes dos sinais de cada sensor são diferenciadas para cada solvente. Dessa forma, essas diferenças na amplitude dos sinais geram diversos padrões de resposta para cada solvente testado. Para melhor visualização desses padrões de resposta, foram registrados gráficos e histogramas das respostas referentes a cada sensor para um

determinado solvente testado. Os resultados para alguns solventes são apresentados nas Figuras 3.18 e 3.19.

Figura 3.18: Gráficos de respostas relativas dos sensores dos polímeros 1, 3 e 4 para diversos solventes.

Figura 3.19: Histograma com as respostas relativas dos polímeros 1, 3 e 4 para alguns solventes.

A observação dos gráficos indica que os sinais dos sensores poliméricos geram padrões distintos para cada vapor testado. Percebe-se, assim, o potencial do arranjo de sensores, que abre possibilidades para a utilização de um programa de reconhecimento de padrões com o intuito de identificar os vapores de cada solvente.

A análise de componentes principais (PCA) compõe um grupo de métodos de análises multivariadas. Quando são utilizados arranjos de sensores distintos, os dados obtidos geram gráficos com mais de três dimensões, impossibilitando a identificação das substâncias. A PCA efetua a redução das variáveis dos conjuntos de dados, fazendo que a informação seja expressa em um menor número de dimensões (em geral duas ou três) com o mínimo de perda de informação. Dessa forma, a simples análise de um gráfico em duas ou três dimensões permite observar a separação das substâncias analisadas em regiões diferenciadas, o que possibilita a distinção e a classificação.

Com o objetivo de identificar vapores de solventes orgânicos usuais com o auxílio desse método matemático, inicialmente, foram realizadas as medidas de respostas ao longo do tempo para um arranjo de quatro sensores distintos (Figura 3.20).

Figura 3.20: Gráfico de respostas ao longo do tempo de quatro sensores distintos para diversos solventes.

Em seguida, calcularam-se os valores de R_a , R_b , por meio das equações 3.1 e 3.2. Foram realizados diversos testes com os mesmos solventes e os mesmos sensores, de modo a se obter o maior número de dados possível, o que aumenta a precisão dos resultados de R_a e R_b . De posse desses valores, foi utilizado o programa GNU Octave versão 2.1.73 para a geração de gráficos de PCA (Figura 3.21). Cabe ressaltar que, com a utilização de R_a e R_b , o conjunto de dados gerado pelos quatro sensores resultaria em um gráfico de oito dimensões. O método matemático reduziu essas dimensões para apenas duas, possibilitando a análise de um gráfico comum na identificação dos solventes.

Figura 3.21: PCA dos resultados de um arranjo de quatro sensores distintos para uma série de solventes.

Conforme indica a Figura 3.21, somente a utilização dos valores de R_a e R_b calculados não permite distinguir os solventes testados, pois os pontos correspondentes estão situados em uma mesma região do gráfico. Enfrentou-se a mesma situação quando foram utilizados $\Delta t_{1/2}$ resposta e $\Delta t_{1/2}$ recuperação. Para a resolução do problema, sugeriu-se uma etapa de normalização dos valores obtidos. Tal normalização segue a seguinte equação matemática (Equação 3.5):

$$\text{Valor normalizado} = (\text{Valor inicial} - \text{Média dos valores}) / \text{Desvio padrão} \quad (3.5)$$

Uma vez normalizado o conjunto de valores e escolhidos os melhores pontos, plotou-se novo gráfico de PCA (Figura 3.22) para seis testes com os quatro polímeros.

Figura 3.22: PCA dos resultados de um arranjo de quatro sensores distintos para uma série de solventes.

Dos oito solventes testados, observa-se, que foi possível fazer a identificação de quatro. Os demais solventes tiveram seus pontos localizados nas mesmas regiões dos que já foram plotados, ou não apresentaram pontos coincidindo em uma mesma região.

Os resultados mostram que o arranjo de sensores pode ser utilizado para a detecção de compostos orgânicos voláteis, utilizando-se como método de análise de dados a PCA. A normalização constitui uma ferramenta matemática fundamental na distinção dos solventes. O fato de somente quatro dos oito solventes distinguirem-se pode sugerir que a função química dos polímeros (todos tioésteres) contribui para que os sensores percam um pouco da especificidade, apresentando respostas semelhantes. Talvez um arranjo constituído de polímeros com funções químicas distintas pudesse fornecer um resultado ainda melhor, do ponto de vista da seletividade.

3.4 Aplicação dos sensores em bebidas

Com o objetivo de verificar o desempenho de um arranjo de sensores na detecção e distinção de vapores mais complexos, como os de alimentos ou bebidas, foram realizados alguns testes utilizando diversas marcas de cerveja e de café em pó.

Inicialmente, registraram-se os gráficos de resposta ao longo do tempo de um arranjo de quatro sensores distintos para diversas marcas de cerveja (Figura 3.23). As marcas testadas foram: *Kronenbier*, *Heineken*, *Stella Artois*, *Malzbier*, *Kaiser Bock*, *Nova Schin* e *Caracu*.

Figura 3.23: Gráfico da resposta ao longo do tempo de um arranjo de quatro sensores distintos para diversas marcas de cerveja.

Ao serem registrados valores de R_a e R_b para a confecção de um gráfico de PCA, não foi possível realizar a distinção das diversas marcas testadas, devido à concentração de todas as amostras em uma única região. Resultado semelhante

foi obtido quando utilizados os parâmetros R_a , $\Delta t_{1/2}$ resposta e $\Delta t_{1/2}$ recuperação. Dessa vez, o processo de normalização não foi capaz de resolver os pontos e, escolhendo-se os melhores, foi possível distinguir apenas pares de cervejas, como na Figura 3.24, que mostra o resultado para as marcas *Kronenbier* e *Stella Artois*. Cabe ressaltar que resultados semelhantes foram obtidos para os pares *Kronenbier* – *Heineken*, *Kronenbier* – *Kaiser Bock* e *Kronenbier* – *Caracu*.

Os resultados sugerem que os sensores geram sinais que são – praticamente em sua totalidade – representativos dos dois principais constituintes da cerveja: o etanol e a água, de forma que as substâncias responsáveis pelo aroma diferenciado de cada cerveja estejam em quantidade muito menor, contribuindo pouco para os voláteis emitidos pelas amostras. É interessante ressaltar que todas as amostras testadas apresentam aproximadamente o mesmo teor alcoólico (cerca de 5% em volume).

Dessa característica, aliada ao fato de os quatro polímeros possuírem a mesma função química (o que pode diminuir sua especificidade), poderia resultar a baixa seletividade observada. Isso também ajudaria a explicar porque os melhores resultados sempre envolveram a marca *Kronenbier* (sem álcool) e alguma outra cerveja com álcool.

Diversas publicações ressaltam a dificuldade de se realizar medidas com amostras com elevado teor de umidade, como cervejas e derivados de leite, tanto que a confecção de sensores capazes de realizar medidas em tais condições é considerada um desafio pelos pesquisadores. Nesses casos, são utilizadas técnicas como a pré-separação dos componentes dos vapores e a posterior análise individual de cada componente.

O mesmo teste foi realizado com diversas amostras de café em pó. Esperava-se que não houvesse nenhum tipo de interferência por conta de algum componente presente em quantidade demasiadamente majoritária. As marcas testadas foram: Pilão, Café do Ponto, Três Corações tipo extra forte, Caboclo, Moka, Melitta tradicional e Três Corações tipo tradicional. Todos os procedimentos foram realizados de maneira idêntica ao teste das cervejas; o PCA com os melhores pontos encontra-se na Figura 3.25:

Figura 3.25: PCA dos melhores resultados de um arranjo de quatro sensores distintos para diferentes marcas de cafés.

Os resultados mostram que, das sete amostras testadas, foi possível distinguir apenas três; seletividade abaixo da esperada, dados os resultados obtidos com os compostos orgânicos voláteis. Acredita-se que a seletividade

limitada do conjunto se deva à especificidade semelhante dos polímeros – que geram sinais muito parecidos quando expostos aos vapores mais complexos – e a uma limitação no tratamento matemático empregado aos dados gerados pelos sensores.

Na tentativa de obter resultado mais satisfatório em termos de seletividade, alguns testes foram realizados. Os sensores utilizados nos arranjos voltaram a ser semelhantes, ou seja, confeccionados com o mesmo polímero, pois acreditava-se que algo no tratamento matemático limitava a seletividade do conjunto, uma vez que os resultados individuais de cada polímero se mostravam mais promissores do que os resultados dos quatro polímeros em conjunto. Também foram utilizados não apenas os valores de R_a e R_b , mas os de R_a , $\Delta t_{1/2}$ resposta e $\Delta t_{1/2}$ recuperação.

Os gráficos tridimensionais de $R_a \times \Delta t_{1/2}$ resposta $\times \Delta t_{1/2}$ recuperação para cinco testes distintos com os polímeros 1, 3 e 4 são apresentados respectivamente nas Figuras 3.26, 3.27 e 3.28.

Figura 3.26: Gráfico tridimensional dos melhores resultados de um arranjo de quatro sensores do polímero 1 para diferentes

Figura 3.27: Gráfico tridimensional dos melhores resultados de um arranjo de quatro sensores do polímero **3** para diferentes marcas de cafés.

Figura 3.28: Gráfico tridimensional dos melhores resultados de um arranjo de quatro sensores do polímero **4** para diferentes marcas de cafés.

Os resultados mostram que decerto deve haver alguma limitação nos tratamentos matemáticos utilizados, uma vez que os sensores apresentam individualmente um poder seletivo maior do que ao ser utilizados em conjunto. Nos gráficos, nota-se o desempenho dos sensores e a seletividade diferenciada de cada polímero, uma vez que, pelo menos, uma marca de café diferente foi distinta de um sensor para outro.

3.5) Determinação do teor de álcool em bebidas

Além da seletividade, uma das características esperadas para um sensor é o potencial de utilização em determinações quantitativas. A fim de investigar esse potencial, diversos testes foram realizados para determinar o teor de etanol em diversas bebidas alcoólicas.

Inicialmente, foi feito um gráfico da resposta de sensores frente à exposição a soluções etanólicas aquosas de concentrações conhecidas: 0, 5, 10, 15, 20, 30 e 40% em volume de etanol. Foram utilizados quatro sensores do polímero **1** para o teste, cujo resultado é mostrado na Figura 3.29.

Figura 3.29: Resposta, ao longo do tempo, de quatro sensores do polímero **1** para soluções de concentrações conhecidas de etanol e água.

A análise do gráfico mostra que o polímero é sensível à variação de concentração do etanol, uma vez que se observa um aumento no sinal dos sensores, à medida que o teor de etanol é aumentado. Um gráfico dos valores de resposta relativa (Ra) *versus* concentração de etanol na água (Figura 3.30) permite verificar se essa relação é linear.

Figura 3.30: Gráfico dos valores de resposta relativa (Ra) vs concentração de etanol na água para quatro sensores do polímero 1.

Observa-se que os sensores não são apenas sensíveis ao teor de etanol na solução, mas também que a resposta relativa dos sensores e a concentração de álcool na solução guardam uma relação linear entre si, o que motivou o prosseguimento dos testes com bebidas reais.

O método utilizado foi o das adições de padrão: mede-se a resposta dos sensores a uma amostra de bebida e, em seguida, adicionam-se quantidades conhecidas da substância que se quer determinar, no caso o etanol, de modo a verificar-se o aumento da resposta dos sensores. Como a única diferença entre as

amostras é o etanol adicionado, o aumento da resposta pode ser relacionado à quantidade de álcool presente na bebida. Cabe ressaltar que não seria possível utilizar uma curva de calibração água e álcool nessa determinação, dadas as diferenças nas matrizes das amostras-problema e das amostras da calibração.

O teor de álcool na bebida é determinado com base em um gráfico das porcentagens de etanol adicionado vs resposta relativa. Após a plotagem dos dados, é aplicado o método da regressão linear, visando à determinação da equação da reta média. O coeficiente linear fornece o teor de álcool na bebida. A Figura 3.31 mostra um exemplo da aplicação do método.

Figura 3.31: Gráfico da porcentagem de etanol vs resposta relativa, utilizado na determinação do teor de álcool em bebidas.

O método foi então aplicado a bebidas reais, a fim de verificar a capacidade dos sensores de determinar a quantidade de álcool em uma amostra na presença de outras substâncias odoríferas.

O teste foi aplicado primeiramente a uma amostra de cerveja *Bohemia Premium*, que possui, de acordo com as informações do fabricante, 5% em volume de álcool em sua composição.

Inicialmente, foram preparadas quatro amostras para teste: apenas cerveja (branco), 5%, 10% e 15% em volume de etanol adicionado. Em seguida, um conjunto de quatro sensores do polímero **1** foi exposto às amostras durante 10 segundos (tempo de exposição), e depois durante 60 segundos a ar limpo e seco (tempo de recuperação). Para maior confiabilidade, foram realizados cinco testes, calculados os valores de respostas relativas médios, plotados contra as porcentagens de álcool presente nas amostras (Figura 3.32). De posse desse gráfico, foi feita a regressão linear do conjunto de dados. Assim, o valor do coeficiente linear da equação da reta forneceu a porcentagem em volume de álcool na amostra inicial de cerveja, bem como o erro associado, isto é:

Porcentagem de álcool na cerveja Bohemia Premium = $(5,04 \pm 0,09) \%$

Figura 3.32: Gráfico dos valores médios de resposta relativa (Ra) vs quantidade de álcool adicionado à cerveja para cinco testes com sensores do polímero **1**.

Dessa forma, conclui-se que a porcentagem em volume de álcool determinada na amostra de cerveja é um valor condizente com o apresentado no rótulo pelo fabricante (5%).

Com o intuito de verificar o desempenho dos sensores com bebidas de teor alcoólico mais elevado, aplicou-se um teste análogo com a amostra da bebida *Martini Fierro*, cuja quantidade de álcool, segundo informações do fabricante, é de 22% em volume. O gráfico dos valores médios de resposta relativa *versus* quantidade de álcool adicionado é apresentado na Figura 3.33.

Figura 3.33: Gráfico dos valores médios de resposta relativa (Ra) *versus* quantidade de álcool adicionado ao Martini para cinco testes com sensores do polímero 1.

Pelo valor do coeficiente linear, a quantidade de álcool presente na amostra de *Martini Fierro* pode ser determinada em:

$$\text{Porcentagem de álcool no Martini Fierro} = (22,4 \pm 0,2) \%$$

Este valor é condizente com o valor apresentado no rótulo pelo fabricante (22%).

Os testes realizados mostram que o método das adições de padrão é bastante adequado para a determinação da porcentagem de álcool em bebidas alcoólicas, uma vez que anula o efeito dos vapores de água sobre os sinais dos sensores. Cabe ressaltar que os sensores utilizados devem apresentar respostas condizentes com a quantidade de etanol adicionada, para que se possa estabelecer uma relação com a quantidade de álcool na amostra-problema.

Conforme os testes realizados, os sensores do polímero 1 apresentam todas as características esperadas para um sensor: sensibilidade, seletividade e capacidade de determinação de concentrações. Os demais polímeros não se saíram tão bem nesse último quesito, o que justifica a apresentação dos resultados dos sensores de apenas um polímero.

4.1) Instrumentos e condições utilizados

4.1.1) Análises espectroscópicas

Os espectros de RMN de ^1H foram registrados em espectrômetro Bruker AC-200, operando a 200 MHz. Como solvente, utilizou-se clorofórmio deuterado (CDCl_3) da Acros. Os sinais de absorção do clorofórmio e/ou do tetrametilsilano (TMS) foram considerados padrões de referência interna.

4.1.2) Espectroscopia no IR

Os espectros no IR foram obtidos com espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo 1750, com transformada de Fourier. Registraram-se os espectros com a amostra em filme líquido, pastilhas de KBr ou em solução de tetracloreto de carbono.

4.1.3) Espectroscopia no UV/VIS

Os espectros de UV/VIS, obtidos com espectrofotômetro da Hitachi modelo U-2000, foram registrados entre 1,8 e 6,2 eV (~ 700 e 200 nm), em solvente conveniente e caminho óptico de 1 cm.

4.1.4) Análises elementares

As análises elementares foram feitas em um aparelho Perkin Elmer, Elemental Analyser modelo 2400 CHN, sendo a temperatura de combustão do material de 925°C , em presença de O_2 puro. Os gases produzidos durante a

combustão foram separados pela coluna e detectados por TCD (Detector de Condutividade Térmica).

4.1.5) Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

As análises de cromatografia por exclusão de tamanho foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta performance da marca Shimadzu (modelo CLASS-LC10) dotado de três colunas Supelco Progel TSK-HXL (1 x G5000 + 1 x G4000 + 1 x G3000, em série), detectores de UV/VIS e índice de refração, além de programa de análise para cromatografia de permeação em gel.

Todas as análises foram obtidas nas seguintes condições: temperatura ambiente e fluxo de THF de 1,0 mL/min. Os valores de M_w e M_w/M_n dos polímeros foram calculados de seus cromatogramas com base na calibração com poliestirenos de diferentes massas molares (2500, 5000, 17500, 30000, 50000, 95800 e 184200) como padrões.

4.1.6) Análise térmica

Os dados para as curvas TG/ DTG foram obtidos em uma termobalança *Hi Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer* (TA Instruments) na faixa de temperatura entre 25 e 800 °C, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/ min), com razão de aquecimento de 10 °C/ min. Utilizou-se cadinho de Pt contendo aproximadamente 5 mg de amostra.

As curvas DSC foram obtidas a partir de uma célula DSC Q10 (TA Instruments) na faixa de temperatura de 25 °C a 350 °C, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL/ min) e razão de aquecimento de 10 °C/ min. Utilizou-se cadinho de Pt contendo aproximadamente 5 mg de amostra.

4.1.7) Voltametria cíclica

Figura 4.1: Cella empregada nos ensaios de voltametria cíclica.

4.1.8) Procedimento geral para as reações de redução catódica

Figura 4.2: Cella empregada nas eletrólises preparativas.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados numa cela como a representada na Figura 4.1. Utilizaram-se um gerador de funções construído no IQ-USP ou um PAR 273, acoplados a um registrador XY PAR RE0151. O voltamograma foi registrado entre 0 e -2,00 V vs Ag/AgBr com velocidade de varredura de 400 mV/s.

As reações de redução catódica foram realizadas em uma cela (Figura 4.2) equipada com catodo de mercúrio, agitação magnética, anodo de grafite, eletrodo de referência (Ag/AgBr) e vidro sinterizado ou membrana Cellgard® 2500 (Hoechst Celanese) como divisor. A reação foi realizada sob fluxo contínuo de nitrogênio, com emprego de uma escala de aproximadamente 2,0 g de precursor tetrabromado dissolvido em DMF, contendo 0,1 mol/L de TEAB como eletrólito de suporte. Interrompeu-se a eletrólise após passagem de aproximadamente 4,4 F/mol. A fração

insolúvel dos polímeros foi separada por filtração do católito e a fração solúvel, por extração com diclorometano, após a adição de água ao filtrado. As frações poliméricas obtidas foram finalmente lavadas por várias horas com água, para remover o eletrólito suporte e DMF nelas retidos. A secagem dos polímeros foi feita em dessecador a vácuo, sobre cloreto de cálcio e hidróxido de potássio.

4.2) Tratamento dos reagentes e solventes utilizados¹

4.2.1) Tetracloreto de carbono

Em um balão de uma boca equipado com condensador de refluxo, manta de aquecimento com agitação e tubo secante, foram introduzidos uma pequena quantidade de P_2O_5 e tetracloreto de carbono. Após 2 horas de refluxo, destilou-se o solvente, sendo a fração coletada com faixa de ebulição entre 73 e 74 °C em balão contendo peneiras moleculares 4 Å previamente ativadas ou diretamente no balão reacional.

4.2.2) *N*-Bromossuccinimida (NBS)

N-Bromossuccinimida foi recristalizada¹ de água (aproximadamente 10 vezes a sua massa) e seca em dessecador a vácuo sobre pentóxido de fósforo.

4.2.3) *N,N*-Dimetilformamida (DMF)

A um balão contendo *N,N*-dimetilformamida e equipado com tubo secante foi adicionado sulfato de cobre (II) anidro. Após 3 dias sob agitação magnética, a temperatura ambiente, a mistura foi submetida à destilação a 50 mmHg, sendo

¹ Furniss, B. S. Hannaford, A. J. Smith, P. W. G. Tatchell, A. R. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, 5th Ed., Longman Group, U.K. Limited, New York (1989).

recolhida a fração destilada a 44 – 48°C (Lit.²: 76°C/39 mmHg) em um balão com peneira molecular do tipo 4 Å.

4.2.4) Brometo de tetraetilamônio (TEAB)

O brometo de tetraetilamônio foi seco em forno elétrico a, aproximadamente, 180 °C durante duas horas, sendo a seguir resfriado em dessecador a vácuo sobre pentóxido de fósforo.

4.2.5) Piridina

Piridina comercial seca com hidróxido de potássio foi destilada a pressão ambiente, sendo a fração de ponto de ebulição 111 – 112 °C recolhida sobre peneira molecular 4 Å (Lit.²: 115 °C).

4.2.6) Cloreto de acetila e cloreto de pivaloíla

Cloretos de acetila e pivaloíla foram adquiridos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio.

4.2.7) Peróxido de benzoíla

Peróxido de benzoíla comercial foi seco em dessecador a vácuo sobre pentóxido de fósforo por uma noite.

² Aldrich catalog handbook of fine chemicals and laboratory equipment, 1996 – 1997.

4.3) Síntese dos precursores

4.3.1) Procedimento geral para reações de tioesterificação¹

Em um balão de três bocas, equipado com banho de gelo e água, agitação magnética, condensador de refluxo com tubo secante e funil de adição equalizado, foram introduzidos 2,5-dimetiltiofenol, éter etílico anidro e o cloreto de ácido apropriado. Em seguida, foi lentamente gotejada a piridina. A suspensão resultante ficou sob agitação magnética em banho de gelo e água por meia hora, e por mais duas horas a temperatura ambiente. Transferida para um funil de separação, a mistura foi lavada com uma porção de solução gelada de HCl a 10%, uma porção de solução gelada de hidróxido de sódio a 10 % e três porções de água. Após secagem com sulfato de magnésio anidro, o extrato orgânico resultante foi concentrado, obtendo-se um óleo que foi submetido à destilação sob pressão reduzida.

4.3.2) Procedimento geral para reações de bromação³

Em um balão de uma boca, equipado com agitação magnética e condensador de refluxo com tubo secante, foram introduzidos o substrato a ser bromado, tetracloreto de carbono, *N*-bromossuccinimida e peróxido de benzoíla. O sistema reacional foi iluminado por uma lâmpada halógena de 500 W por quatro horas. O tetracloreto de carbono foi recuperado por rotoevaporação a pressão reduzida. Ao conteúdo restante no balão adicionou-se diclorometano. Lavou-se a mistura três vezes com solução saturada de cloreto de sódio, separando-se as fases. O extrato orgânico foi seco com sulfato de magnésio anidro, o secante filtrado e o solvente, rotoevaporado.

³ Utley, J. H. P. Gao, Y. P. Gruber, J. Zhang, Y. Muñoz-Escalona, A. An electrochemical route to poly(p-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quino-dimethanes – preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.*, **5**, 1837-1845 (1995).

4.3.3) Preparação de 2-clorossulfonil-1,4-dimetilbenzeno¹ (6)

Em um balão de três bocas de 1 L de capacidade, equipado com condensador de refluxo, tubo secante, funil de adição equalizado, termômetro, agitação magnética e banho de água e gelo, foram introduzidos 50,0 g (472 mmol) de *p*-xileno (**5**) e 250 mL de clorofórmio. Após a temperatura da solução atingir entre 10 e 12 °C, foram adicionados, aos poucos, 94,0 mL (1,41 mmol) de ácido clorossulfônico, sem que a temperatura da solução ultrapassasse 20 °C. Após 30 minutos de agitação a 25 °C e 30 minutos a 50 °C, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e vertida, sob agitação, em 500 g de gelo picado. A fase aquosa foi separada e a fase orgânica, lavada com solução gelada de bicarbonato de sódio e, em seguida, com água gelada. Secou-se com sulfato de magnésio o extrato orgânico. O clorofórmio foi rotoevaporado para se obter 84,9 g (415 mmol, 88,0%) de um líquido levemente amarelado.

RMN de ¹H (δ, CDCl₃/TMS):

<p>(a) 2,44 (s, 3H) (b) 2,74 (s, 3H) (c) 7,28 (d, 1H, J_{cd} = 8 Hz) (d) 7,39 (d, 1H, J_{dc} = 8Hz) (e) 7,86 (s, 1H)</p>
---	--

4.3.4) Preparação de 2,5-dimetilbenzenotiol¹ (7)

Em um balão de três bocas de 1 L de capacidade, equipado com condensador de refluxo, funil de adição equalizado, agitação mecânica, termômetro e banho de gelo e sal, foram introduzidos 432 g de gelo picado, 76,0 mL de ácido sulfúrico concentrado e 136 mL de dioxano. A essa mistura, foram adicionados, lentamente, 42,0 g (205 mmol) de 2-clorossulfonil-1,4-

dimetilbenzeno (**6**) e, em seguida, 67,3 g (1,03 mol) de zinco granulado, sem que a temperatura da solução ultrapassasse 0 °C. Agitou-se a mistura a essa temperatura por uma hora e meia, removeu-se o banho de gelo e prosseguiu-se com a agitação até se atingir a temperatura ambiente. A seguir, o meio reacional foi refluxado até o zinco reagir completamente (cerca de 4 horas). Após a solução se tornar turva, adicionou-se água e destilou-se por arraste a vapor. Inicialmente, foi coletado grande volume de uma fração homogênea a cerca de 87 °C e, posteriormente, foi coletada a fração heterogênea a 94 °C. À primeira fração, adicionou-se água destilada até turvar a solução e procedeu-se à extração com 3 porções de 30,0 mL de diclorometano. O destilado foi extraído com 4 porções de 50,0 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram misturadas, secas com sulfato de magnésio e o diclorometano, recuperado por rotoevaporação, obtendo-se um líquido incolor que, após destilação a pressão reduzida, rendeu 39,6 g (287 mmol, 70,0 %) de um líquido incolor que destilou a 122 – 125 °C a 54 mmHg (Lit.¹¹: 126,3 °C/50 mmHg).

RMN de ¹H (δ, CDCl₃/TMS):

<p>(a) 2,28 (s, 3H) (b) 2,31 (s, 3H) (c) 2,39 (s, 1H) (d) 7,07 (d, 1H, J_{de} = 8 Hz) (e) 7,11 (d, 1H, J_{ed} = 8 Hz) (f) 7,14 (s, 1H)</p>
---	--

4.3.5) Preparação de tioacetato de 2,5-dimetilfenila⁴ (**12**)

Partindo-se de 5,01 g (36,3 mmol) de 2,5-dimetiltiofenol (**7**), 3,20 g (2,90 mL, 40,5 mmol) de cloreto de acetila, 3,50 mL (3,40 g, 43,5 mmol) de piridina

e 40,0 mL de éter etílico anidro, e, com base no procedimento descrito no item 4.3.1, foram obtidos 5,90 g de um produto de coloração amarelada que, após destilação a pressão reduzida, rendeu 5,02 g (28,0 mmol, 77,0 %) de um líquido incolor⁴ de ponto de ebulição 110 °C/4 mmHg.

IR (cm⁻¹, CCl₄):

3019 (ν C_{sp2}-H), 2923 (ν_{as} C_{sp3}-H), 2863 (ν_s C_{sp3}-H), 1706 (ν C=O), 1605 e 1492 (ν C=Carom.), 1379 (δ_s CH₃), 881 e 814 (anel aromático 1,2,4 tri-substituído).

RMN de ¹H (δ, CDCl₃/TMS):

<p>(a) 2,28 (s, 3H) (b) 2,31 (s, 3H) (c) 2,38 (s, 3H) (d) 7,07 – 7,22 (m, 3H)</p>
--	--

4.3.6) Preparação de tiopivalato de 2,5-dimetilfenila¹ (13)

Partindo-se de 5,00 g (36,2 mmol) de 2,5-dimetiltiofenol (**7**), 4,80 g (4,90 mL, 39,8 mmol) de cloreto de pivaloíla, 3,65 g (3,71 mL, 46,3 mmol) de piridina e 40,0 mL de éter etílico anidro, e, com base no procedimento descrito no item 4.3.1, foram obtidos 5,30 g de um produto de coloração amarelada que, após destilação a pressão reduzida, rendeu 4,93 g (22,0 mmol, 61,0 %) de um líquido incolor de ponto de ebulição 122-124 °C/4 mmHg.

⁴ Croitoru, P. P.; Freedman, R. W. Quantitative Gas Liquid Chromatography of Thiocresols and Thioxlenols as Acetate Esters. *Analytical Chemistry*, , **34**, 1536-1537 (1962).

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	70,2	70,1
H	8,20	8,00

IR (cm^{-1} , CCl_4):

3013 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2967 e 2925 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2865 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1689 (ν C=O), 1605 e 1556 (ν C=Carom.), 1376 (δ_{s} CH_3), 892 e 809 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído).

RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 1,30 (s, 9H) (b) 2,22 (s, 3H) (c) 2,29 (s, 3H) (d) 7,13-7,02 (m, 3H)</p>
---	--

4.3.7) Preparação de cloreto de hexanoíla¹ (10)

Em um balão de três bocas de 250 mL de capacidade, dotado de banho de água, chapa de aquecimento com agitação magnética, condensador de refluxo com tubo secante e funil de adição equalizado, foram introduzidos 29,0 g (31,0 mL, 250 mmol) de ácido hexanóico. A seguir, 36,0 g (21,5 mL, 300 mmol) de cloreto de tionila foram gotejados durante 45 minutos sob agitação magnética, sendo o sistema mantido em refluxo por 30 minutos. Após o término da reação, o

sistema foi submetido a uma destilação simples, rendendo 23,5 g (175 mmol, 70%) de um líquido incolor de ponto de ebulição 150-154 °C (Lit.¹: 150 °C)

RMN de ¹H (δ, CDCl₃/ TMS):

- (a) 0,92 (t, 3H, $J_{cd} = 7\text{ Hz}$)
 (b) 1,43-1,29 (m, 4H)
 (c) 1,72 (quinteto, 2H, $J_{bc, cd} = 7\text{ Hz}$)
 (d) 2,89 (t, 2H, $J_{dc} = 7\text{ Hz}$)

4.3.8) Preparação de tioexanoato de 2,5-dimetilfenila¹ (14)

Partindo-se de 5,00 g (36,2 mmol) de 2,5-dimetiltiofenol (**7**), 5,50 g (5,70 mL, 40,5 mmol) de cloreto de hexanoíla (**10**), 3,44 g (3,50 mL, 43,5 mmol) de piridina e 40,0 mL de éter etílico anidro, e, com base no procedimento descrito no item 4.3.1, foi obtido um produto de coloração amarelada que, após destilação a pressão reduzida, rendeu 6,96 g (29,5 mmol, 81,0 %) de um líquido incolor de ponto de ebulição 160-162 °C/4 mmHg.

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	71,2	71,1
H	8,50	8,50

IR (cm^{-1} , CCl_4):

3018 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2957 e 2927 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2863 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1708 (ν C=O), 1607 e 1491 (ν C=Carom.), 1459 (δ_{s} CH_2), 1378 (δ_{s} CH_3), 813 (anel aromático 1,2,4-tri - substituído), 727 (δ CH_2 de cadeia longa).

RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 0,90 (t, 3H, $J_{\text{ab}} = 8$ Hz)</p> <p>(b) 1,38 -1,31 (m, 4H)</p> <p>(c) 1,71 (quinteto, 2H, $J_{\text{cd}, \text{bc}} = 6$ Hz)</p> <p>(d) 2,63 (t, 3H, $J_{\text{cd}} = 6$ Hz)</p> <p>(e) 2,29 (s, 6H)</p> <p>(f) 7,19 – 7,08 (m, 3H)</p>
---	---

4.3.9) Preparação de cloreto de lauroíla¹ (11)

Em um balão de três bocas de 100 mL de capacidade, dotado de banho de silicone, chapa de aquecimento com agitação magnética, condensador de refluxo com tubo secante e funil de adição equalizado, foram introduzidos 22,5 g (112 mmol) de ácido láurico. Após 10,0 mL (16,3 g, 137 mmol) de cloreto de tionila terem sido gotejados, sob agitação magnética, o banho foi aquecido a 75 °C por duas horas e meia, sendo a temperatura elevada a 90 °C, condição em que permaneceu por mais duas horas. Em seguida, o balão reacional foi resfriado a temperatura ambiente; o produto foi diluído com 50,0 mL de benzeno anidro e o azeótropo (benzeno/cloreto de tionila), removido por rotoevaporação a pressão reduzida, rendendo 23,0 g de um líquido de coloração avermelhada que, após destilação a pressão reduzida, forneceu 22,8 g (104 mmol, 93,0 %) de um líquido incolor de ponto de ebulição 140 – 143 °C/ 13 mmHg (Lit.¹: 134 – 137 °C/11 mmHg).

RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 0,88 (t, 3H, $J_{ab} = 7\text{Hz}$)</p> <p>(b) 1,31-1,27 (m, 16H)</p> <p>(c) 1,71 (quinteto, 2H, $J_{bc, cd} = 7\text{ Hz}$)</p> <p>(d) 2,88 (t, 2H, $J_{cd} = 7\text{ Hz}$)</p>
---	--

4.3.10) Preparação de tiolaurato de 2,5-dimetilfenila¹ (15)

Partindo-se de 5,00g (36,2 mmol) de 2,5-dimetilbenzenotiol (**7**), 8,60 g (9,10 mL, 39,8 mmol) de cloreto de lauroíla (**11**), 3,44 g (3,50 mL, 43,5 mmol) de piridina e 40 mL de éter etílico anidro, e, com base no procedimento descrito no item 4.3.1, foi obtido um produto de coloração amarelada que, após destilação a pressão reduzida, rendeu 7,98 g (25,0 mmol, 69,0 %) de um líquido incolor de ponto de ebulição 162-164 °C/0,2 mmHg.

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	75,0	74,9
H	10,1	9,83

IR (cm^{-1} , CCl_4):

3018 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2953 e 2924 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2854 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1708 (ν C=O), 1607, 1558 e 1542 (ν C=Carom.), 1464 (δ_{s} CH_2), 1377 (δ_{s} CH_3), 811 (anel aromático 1,2,4-tri -substituído), 722 (δ CH_2 de cadeia longa).

RMN ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 0,88 (t, 3H, $J = 7$ Hz)</p> <p>(b) 1,35-1,26 (m, 16H)</p> <p>(c) 1,71 (quinteto, 2H, $J_{\text{dg,gh}} = 7$ Hz)</p> <p>(d) 2,28 (s, 3H)</p> <p>(e) 2,30 (s, 3H)</p> <p>(f) 2,64 (t, 2H, $J_{\text{fc}} = 7$ Hz)</p> <p>(g) 7,13-7,10 (dd, 1H, $J_{\text{gh}} = 8$ Hz $J_{\text{gi}} = 1,2$ Hz)</p> <p>(h) 7,18 (d, 1H, $J_{\text{hg}} = 8$ Hz)</p> <p>(i) 7,20 (s, 1H)</p>
---	--

4.3.11) Preparação de tioacetato de 2,5-bis(dibromometil)fenila³ (16)

Partindo-se de 1,00 g (5,52 mmol) de tioacetato de 2,5-dimetilfenila (**12**), 4,17 g (23,5 mmol) de *N*-bromossuccinimida, 11,0 mg (0,0450 mmol) de peróxido de benzoíla, 30 mL de tetracloreto de carbono, e, com base no procedimento descrito no item 4.3.2, foram obtidos 2,10 g (4,24 mmol, 77%) de um óleo de coloração alaranjada.

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	24,2	24,5
H	1,63	1,66

IR (cm^{-1} , CCl_4):

3017 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2920 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2867 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1714 (ν C=O), 1479 (ν C=Carom.), 1381 (δ_{s} CH_3), 895 e 808 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído), 677 (ν C-Br).

RMN de ^1H (δ , CDCl_3 / TMS):

<p>(a) 2,50 (s, 3 H) (b) 6,61 (s, 1H); (c) 6,99 (s, 1H) (d) 7,54 (s, 1H) (e) 7,77-7,72 (dd, 1H, $J_{\text{ed}} = 2$ Hz; $J_{\text{ef}} = 8$ Hz) (f) 8,10 (d, 1H, $J_{\text{fe}} = 8$ Hz)</p>
--	---

Voltametria cíclica

2 ondas catódicas irreversíveis em $-0,91$ e $-1,36$ V vs Ag/AgBr

4.3.12) Preparação de tiopivalato de 2,5-bis(dibromometil)fenila³ (17)

Partindo-se de 1,00 g (4,52 mmol) de tiopivalato de 2,5-dimetilfenila (13), 3,41 g (19,21 mmol) de *N*-bromossuccinimida, 10,0 mg (0,0410 mmol) de peróxido de benzoíla, 30 mL de tetracloreto de carbono, e, com base no procedimento descrito no item 4.3.2, foi obtido 1,96 g (3,64 mmol, 81,0%) de um óleo de coloração alaranjada.

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	29,0	28,6
H	2,62	2,60

IR (cm^{-1} , CCl_4):

3013 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2955 e 2932 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2867 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1703 (ν C=O), 1598 e 1557 (ν C=Carom.), 1364 (δ_{s} CH_3), 893, 838 e 803 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído), 674 (ν C-Br).

R.M.N. de ^1H (δ , CDCl_3 / TMS):

<p>(a) 1,37 (s, 9H) (b) 6,60 (s, 1H) (c) 6,99 (s, 1H) (d) 7,46 (d, 1H, $J_{\text{de}} = 2$ Hz) (e) 7,79-7,74 (dd, 1H, $J_{\text{ed}} = 2$ Hz; $J_{\text{ef}} = 8$ Hz) (f) 8,10 (d, 1H, $J_{\text{fe}} = 8$ Hz)</p>
---	---

Voltametria cíclica:

2 ondas catódicas irreversíveis em $-0,72$ e $-1,44$ V vs Ag/AgBr

4.3.13) Preparação do tioexanoato de 2,5-bis(dibromometil)fenila³ (18)

Partindo-se de 1,00 g (4,24 mmol) de tioexanoato de 2,5-dimetilfenila (**14**), 3,21 g (18,0 mmol) de NBS, 10,0 mg ($0,0410 \times 10^{-2}$ mmol) de peróxido de benzoíla, 30,0 mL de tetracloreto de carbono, e, com base no procedimento descrito no item 4.3.2, foram obtidos 2,01 g (3,62 mmol, 85,0%) de um óleo de coloração alaranjada.

Análise elementar:

Elemento	%calculada	%obtida
C	30,5	30,2
H	2,92	2,90

IR (cm^{-1} , CCl_4):

3017 (ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2956 e 2929 (ν_{as} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2865 (ν_{s} $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1714 (ν C=O), 1597 e 1558 (ν C=Carom.), 1461 (δ_{s} CH_2), 1381 (δ_{s} CH_3), 837 e 792 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído), 675 (ν C-Br).

R.M.N. de ^1H : (δ , CDCl_3/TMS):

	<p>(a) 0,94 (t, 3H, $J_{ab} = 7$ Hz)</p> <p>(b) 1,38 – 1,34 (m, 4H)</p> <p>(c) 1,73 (quinteto, 2H, $J_{bc, cd} = 6$ Hz)</p> <p>(d) 2,74 (t, 3H, $J_{cd} = 6$ Hz)</p> <p>(e) 6,61 (s, 1H)</p> <p>(f) 6,99 (s, 1H)</p> <p>(g) 8,13 (d, 1H, $J_{gh} = 8$ Hz)</p> <p>(h) 7,78-7,72 (dd, 1H, $J_{gh} = 8$ Hz $J_{hi} = 1,8$ Hz)</p> <p>(i) 7,52 (s, 1H)</p>
--	--

Voltametria cíclica:

2 ondas catódicas irreversíveis em – 1,10 e –1,60 V vs Ag/AgBr

4.3.14 Preparação do tiolaurato de 2,5-bis(dibromometil)fenila³ (19)

Partindo-se de 1,00 g (3,12 mmol) de tiolaurato de 2,5-dimetilfenila (**15**), 2,36 g (13,3 mmol) de *N*-bromossuccinimida, 11,0 mg (0,0450 mmol) de peróxido de benzoíla, 30,0 mL de tetracloreto de carbono, e, com base no procedimento descrito no item 4.3.2, foi obtido 1,20 g (1,90 mmol, 61%) de um óleo de coloração alaranjada.

Análise elementar:

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{OS}$ (PM = 636,1 g/mol)

Elemento	%calculada	%obtida
C	37,8	37,5
H	4,44	4,20

IR (cm^{-1} , CCl_4):

2925 ($\nu_{\text{as}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2854 ($\nu_{\text{s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1716 ($\nu \text{C=O}$), 1597 e 1560 ($\nu \text{C=Carom.}$), 1467 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$), 677 ($\nu \text{C-Br}$).

RMN de ^1H : (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 8,10 (d, 1H, $J_{\text{ab}} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(b) 7,77-7,73 (dd, 1H, $J_{\text{ab}} = 8 \text{ Hz}$ $J_{\text{bc}} = 1,8 \text{ Hz}$)</p> <p>(c) 7,51 (d, 1H, $J_{\text{bc}} = 1,8 \text{ Hz}$)</p> <p>(d) 6,99 (s, 1H)</p> <p>(e) 6,60 (s, 1H)</p> <p>(f) 2,73 (t, 2H, $J_{\text{ig}} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>(g) 1,75 (quinteto, 2H, $J = 7 \text{ Hz}$)</p> <p>(h) 1,59-1,28 (m, 16H)</p> <p>(i) 0,88 (t, 3H, $J_{\text{hi}} = 7 \text{ Hz}$)</p>
---	--

Voltametria cíclica:

2 ondas catódicas irreversíveis em $-0,64$ e $-1,41 \text{ V}$ vs Ag/AgBr.

4.4) Síntese dos polímeros³

4.4.1) Preparação de poli(2-etanoilsulfanil-*p*-fenilenovinileno) (1)

Partindo-se de 2,10 g (4,24 mmol) de tioacetato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (**16**), e, com base no procedimento descrito no item 4.1.8, foram obtidos 450 mg (2,55 mmol, 61%) de fração solúvel e 48,0 mg (0,275 mmol, 6,5 %) de fração insolúvel do polímero **1**.

IR (cm^{-1} , CCl_4):

2924 ($\nu_{\text{as}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2856 ($\nu_{\text{s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1717 ($\nu \text{C=O}$), 1597 e 1484 ($\nu \text{C=Carom.}$), 1450 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), 951 ($\delta \text{H-C=C-H}_{\text{trans}}$), 891 e 822 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído).

UV/VIS (CHCl_3):

λ_{max} : 386 nm ($\pi - \pi^*$ sistema conjugado) 330 nm ($\pi_{\text{localizado}} - \pi^*_{\text{delocalizado}}$ e $\pi_{\text{delocalizado}} - \pi^*_{\text{localizado}}$), 241 nm ($\pi - \pi^*$ anel fenilênico isolado).

$E_{\text{gap}} = 2,6 \text{ eV}$.

RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 1,00-0,80 (m, 3H) (b) 7,86-6,92 (m, 5H)</p>
---	--

4.4.2) Preparação de poli(2-pivaloisulfanyl-*p*-fenilenovinileno) (2)

Partindo-se de 1,96 g (3,64 mmol) de tiopivalato de 2,5-bis(dibromometil)-fenila (**17**), e, com base no procedimento descrito no item 4.1.8, foram obtidos 398 mg (1,82 mmol, 50%) de fração solúvel e 75,0 mg (0,350 mmol, 10%) de fração insolúvel do polímero **2**.

IR (cm^{-1} , CCl_4):

2968 e 2931 ($\nu_{\text{as}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2867 ($\nu_{\text{s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1695 ($\nu \text{C=O}$), 1560 ($\nu \text{C=Carom.}$), 1365 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$) e 803 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído).

UV/VIS (CHCl_3):

λ_{max} : 390 nm ($\pi - \pi^*$ sistema conjugado), 326 nm ($\pi_{\text{localizado}} - \pi^*_{\text{delocalizado}} \oplus \pi_{\text{delocalizado}} - \pi^*_{\text{localizado}}$), 237 nm ($\pi - \pi^*$ anel fenilênico isolado).

$$E_{\text{gap}} = 2,8 \text{ eV}$$

RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS):

<p>(a) 1,39-1,19 (m, 9H) (b) 7,78-6,74 (m, 5H)</p>
--	--

4.4.3) Preparação de poli(2-hexanoilsulfanil-*p*-fenilenovinileno) (3)

Partindo-se de 2,00 g (3,62 mmol) de tiohexanoato de 2,5-bis(dibromometil)-fenila (**18**), e, com base no procedimento descrito no item 4.1.8, foram obtidos 475 mg (2,05 mmol, 57%) de fração solúvel do polímero **3**.

IR (cm^{-1} , CCl_4):

3053 ($\nu \text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2955 e 2929 ($\nu_{\text{as}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2850 ($\nu_{\text{s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1708 ($\nu \text{C=O}$), 1595 e 1487 ($\nu \text{C=Carom.}$), 959 ($\delta \text{H-C=C-H}_{\text{trans}}$), 830 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído) e 727 (δCH_2 cadeia longa).

UV/VIS (em CHCl_3):

λ_{max} : 375 nm ($\pi - \pi^*$ sistema conjugado) 314 nm ($\pi_{\text{localizado}} - \pi^*_{\text{delocalizado}}$ e $\pi_{\text{delocalizado}} - \pi^*_{\text{localizado}}$), 234 nm ($\pi - \pi^*$ anel fenilênico isolado).

$E_{\text{gap}} = 2,6 \text{ eV}$.

RMN de ^1H (δ , CDCl_3):

<p>(a) 0,92 - 0,90 (m, 3H) (b) 1,37 - 1,25 (m, 4H) (c) 1,73 - 1,72 (m, 2H) (d) 2,97 - 2,69 (m, 2H) (e) 8,12 - 6,99 (m, 5H)</p>
---	--

4.4.4) Preparação de poli(2-dodecanoilsulfanil-*p*-fenilenovinileno) (4)

Partindo-se de 1,20 g (2,90 mmol) de tiolaurato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (**19**) e, seguindo-se o procedimento descrito no item 4.1.8, foram obtidos 0,310 g (0,980 mmol, 34%) de fração solúvel e 0,180 g (0,569 mmol, 7%) de fração insolúvel do polímero **4**.

IR (cm^{-1} , KBr):

3053 ($\nu_{\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}}$), 2925 ($\nu_{\text{as C}_{\text{sp}3}\text{-H}}$), 2852 ($\nu_{\text{s C}_{\text{sp}3}\text{-H}}$), 1706 ($\nu \text{ C=O}$), 1593 e 1558 ($\nu \text{ C=C}_{\text{arom.}}$), 962 ($\delta \text{ H-C=C-H}_{\text{trans}}$), 892 e 830 (anel aromático 1,2,4-tri-substituído) e 722 ($\delta \text{ CH}_2$ cadeia longa).

UV/VIS (em CHCl_3):

λ_{max} : 335 nm ($\pi - \pi^*$ sistema conjugado) 309 nm ($\pi_{\text{localizado}} - \pi_{\text{delocalizado}}^*$ e $\pi_{\text{delocalizado}} - \pi_{\text{localizado}}^*$), 225 nm ($\pi - \pi^*$ anel fenilênico isolado).

$E_{\text{gap}} = 2,8 \text{ eV}$.

RMN de ^1H (δ , CDCl_3):

<p>(a) 1,00-0,80 (m, 3H)</p> <p>(b) 1,85-1,20 (m, 16H)</p> <p>(c) 1,90-1,54 (m, 2H)</p> <p>(d) 3,04-2,55 (m, 2H)</p> <p>(e) 8,12-6,89 (m, 5H)</p>
---	--

4.5) Dopagem dos polímeros e preparação dos sensores

Inicialmente, foi preparada uma solução do polímero em clorofórmio. Em seguida, esta foi dopada pela adição de volume conhecido de uma solução de ácido canforssulfônico no mesmo solvente, de modo que a porcentagem em massa de dopante na solução final resultasse em 10% em relação à do polímero.

Os sensores foram preparados por aplicação da solução do polímero dopado sobre eletrodos interdigitados e acondicionamento destes em um dessecador, a pressão ambiente, na presença de cloreto de cálcio e parafina por 12 horas. A evaporação do clorofórmio resultou na formação do filme condutor do polímero na superfície do eletrodo.

Todos os precursores dos polímeros foram preparados de acordo com rotas sintéticas descritas na literatura ou adaptações. O método eletroquímico, utilizado nas etapas de polimerização, se mostrou bastante eficiente, permitindo obter os polímeros em bom rendimento e sob condições brandas, isto é, pressão e temperatura ambientes. É interessante frisar que a obtenção desses polímeros via rotas tradicionais, como a de Wessling, a qual utiliza baixa pressão e elevada temperatura, não seria possível, uma vez que os substituintes do anel fenilênico (função tioéster) apresentam baixa estabilidade térmica.

Por meio de espectroscopia no UV-VIS, foi possível estimar as energias de lacuna proibida (E_{gap}). Os valores apresentados para os quatro polímeros foram muitos semelhantes, o que sugere que seus graus de conjugação também sejam bastante próximos.

Conforme os espectros no infravermelho, os grupos laterais foram conservados durante a polimerização.

Os ensaios de cromatografia por exclusão de tamanho, por sua vez, mostraram valores elevados de massas molares médias para os polímeros, bem como grau de polimerização de pelo menos 200. Os baixos índices de polidispersividade permitem concluir que os polímeros apresentam cadeias de tamanhos bastante uniformes, o que, mais uma vez, ressalta a eficiência do método eletroquímico na etapa de polimerização.

Os ensaios de análise térmica indicaram estabilidades térmicas muito semelhantes para os quatro polímeros. As decomposições, iniciadas em 150°C e encerradas por volta de 500°C, ocorrem em dois eventos principais.

Para os testes com sensores de gases, desenvolveu-se um circuito microcontrolado para leitura, digitalização de sinais gerados por um conjunto de sensores de gases e transmissão para um computador. Em conjunto com o programa de aquisição de dados, foi possível gerar facilmente arquivos de

extensão *txt*, o que permitiu gerar gráficos de resposta dos sensores vs tempo e de PCA, utilizados nos reconhecimentos de padrões.

Os sensores de gases desenvolvidos com os polímeros apresentaram sensibilidade e seletividade satisfatórias. Os sensores do polímero 1 permitiram determinações quantitativas de teores de etanol em bebidas alcoólicas.

Uma característica que se mostrou muito importante, principalmente nos testes de diferenciação de substâncias, foi o tratamento matemático aplicado aos dados gerados pelo conjunto de sensores. Isso ficou evidente quando se obteve uma seletividade mais satisfatória nos testes dos sensores de cada polímero, do que nos testes em que os sensores dos quatro polímeros foram utilizados em conjunto.

De maneira geral, mostrou-se ser possível construir um nariz eletrônico com uso de polímeros que apresentam o mesmo tipo de substituinte na cadeia lateral, pois a diferença na quantidade de átomos de carbono muda a capacidade de distinção de cada polímero. Entretanto, acredita-se que um arranjo de sensores com substituintes de funções distintas deva gerar um aumento no poder seletivo do nariz eletrônico, dada a maior variedade nas respostas.

O sistema desenvolvido é simples, compacto, fácil de utilizar, de baixo custo e se mostrou eficiente na realização das medidas. Cabe ressaltar que as medidas foram realizadas sem nenhum dispositivo sofisticado ou automatizado de entrada e saída de gases. Assim, outras fontes de erro dos resultados – como o erro do manipulador e a interferência da própria atmosfera do laboratório – ressaltam ainda mais os resultados obtidos. De qualquer maneira, o sistema desenvolvido e os testes realizados possibilitaram mostrar o potencial dos polímeros sintetizados para utilização em sensores de gases para narizes eletrônicos.

Apêndice 1: Referências bibliográficas

Capítulo 1

1. Pavlou A. K., Turner A. P. F. Sniffing out the truth: clinical diagnosis using the electronic nose. *Clin. Chem. Lab. Med.*, **38**, 99-112 (2000).
2. Pavlou A. K., Magan N., Sharp D., Brown J., Barr H., Turner A. P. F. An intelligent rapid odour recognition model in discrimination of *Helicobacter pylori* and other gastroesophageal isolates in vitro. *Biosens. Bioelectron.*, **15**, 333-342 (2000).
3. Nachnani S., Munoz B., Sunshine S., Hsiung C., Pierce K., Anson D. Electronic nose as a diagnostic tool in the detection of oral malodor. *J. Dental Res.*, **79**, 445-445 (2000).
4. Stuetz R. M., Fenner R. A., Engin G. Characterisation of wastewater using an electronic nose. *Water Res.*, **33**, 442-452 (1999).
5. Gardner J. W., Bartlett P. N. Electronic noses: principles and applications. *Oxford University Press*, 245 p (1999).
6. Deisingh, A. K., Stone, D. C., Thompson, M. Review: Applications of electronic noses and tongues in food analysis. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **39**, 587-604 (2004).
7. Schaller, E., Bosset, J., O., Escher, F. Electronic noses and their application to food. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, **31**, 305-316 (1998).
8. Adaptado da referência 5.
9. Ali, Z., James, D., Scott, S. M., O'Hare, W. T. Chemical sensors for electronic noses systems. *Microchim. Acta*, **149**, 1-17 (2005).
10. Suslick, K. S., Bailey, D. P., Ingison, C. K., Janzen, M., Kosal, M. E., McNamara III, W. B., Rakow, N. A., Sen, A., Weaver, J. J., Wilson, J. B., Zhang C., Nakagaki, S. Seeing smells: development of an optoelectronic nose. *Quím. Nova*, no prelo.
11. Adaptado da referência 7.

12. Gardner, J. W., Shurmer, H. V., Tan, T. T. Application of an electronic nose to discrimination of coffees. *Sens. Actuators B.* **31**, 71-75 (1992).
13. Nanto, H., Sokooshi, H., Kawai, T., Usuda, T. Zinc oxide thin-film trimethylamine sensor with high sensitivity and excellent selectivity. *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 235-237 (1992).
14. Nanto, H., Sokooshi, H., Kawai, T. Aluminum-doped ZnO thin film gas sensor capable of detecting freshness of sea foods. *Sens. Actuators B.* **13-14**, 715-717 (1993).
15. Funazaki, N., Hemmi, A., Ito, S., Asano, Y., Yano, Y., Miura, N., Yamazoe, N. Application of semiconductor gas sensor to quality control of meat freshness in food industry. *Sens. Actuators B.* **24-25**, 797-800 (1995).
16. Di Natale, C., Davide, F. A. M. D'Amico, A., Nelli, P., Sberveglieri, G. Complex chemical pattern recognition with sensor array: The discrimination of vintage years of wine. *Sens. Actuators B.* **25**, 801-804 (1996).
17. Di Natale, C., Davide, F. A. M. D'Amico, A., Nelli, P., Groppelli, S., Sberveglieri, G. An electronic nose for the recognition of the vineyard of a red wine. *Sens. Actuators B.* **33**, 83-88 (1996).
18. Di Natale, C., Davide, F. A. M. D'Amico, A., Nelli, P., Macagnano, A., Faccio, M., Ferri, G., Paolesse, R. An electronic nose for food analysis. *Sens. Actuators B.* **44**, 521-526 (1997).
19. Ulmer, H., Mitrovics, J., Noetzel, G., Weimar, U., Göpel, W. Odours and flavours identified with hybrid modular sensor systems. *Sens. Actuators B.* **43**, 24-33 (1997).
20. Capone, S., Siciliano, P., Quaranta, F., Rella, R., Epifani, M., Vasanelli, L. Analysis of vapours and foods by means of an electronic nose based on a sol-gel metal oxide sensors array. *Sens. Actuators B.* **69**, 230-235 (2000).
21. Pearce, T. C. An electronic nose for the monitoring of the flavor of beer. *Analyst* **118**, 371-377 (1993).
22. Landas, E. Off-flavours in beer. *Braunwelt Int.* 217-223 (1991)

23. Herbele, I., Liebminger, A., Weimar, U., Göpel, W. Optimised sensor arrays with chromatographic preseparation: characterisation of alcoholic beverages. *Sens. Actuators B.* **68**, 53-57 (2000).
24. Muenchmeyer, W., Walte, A., Matz, G. Improving electronic noses using a trap and thermal desorption unit. *Sens. Actuators B.* **69**, 379-383 (2000).
25. Shaw, P. E., Rouseff, R. L., Goodner, K. L., Bazemore, R., Nordby, H., E., Widmer, W. W. Comparison of headspace GC and electronic sensor techniques for classification of processed orange juices. *Lebensm. Wiss. u. Technol.* **33**, 331-334 (2000).
26. Martí, M., P., Boqué, R., Busto, O., Guasch, J. Electronic noses in the quality control of alcoholic beverages. *Trends in Analytical Chemistry* **24 (1)**, 57-66 (2005).
27. Innawong, B., Mallikarjunan, P., Marcy, J. E. The determination of frying oil quality using a chemosensory system. *Lebensm. Wiss. u. Technol.* **37**, 35-41 (2004).
28. Benedetti, S., Pompei, C., Maninno, S. Comparison of an electronic nose with the sensory evaluation of food products by "triangle test". *Electroanalysis* **16(21)**, 1801-1805 (2004).
29. Ampuero, S., Bosset, J. O. The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sens. Actuators B.* **94**, 1-12 (2003).
30. Pillonel, L., Ampuero, S., Tabacchi, R., Bosset, J. O. Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *Eur. Food Res. Technol.* **216**, 179-183 (2003).
31. Labreche, S., Bazzo, S., Cadê, S., Chanie, E. Shelf life determination by electronic nose: application to milk. *Sens. Actuators B.* **106**, 199-206 (2005).
32. Benedetti, S., Sinelli, N., Buratti, S., Riva, M. Shelf life of Crescenza cheese as measured by electronic nose. *J. Dairy Sci.* **88**, 3044-3051 (2005).
33. Paolesse, R., Alimelli, A., Martinelli, E., Di Natale, C., D'Amico, A., D'Egidio, M. G., Aureli, G., Ricelli, A., Fanelli, C. Detection on fungal contamination of cereal grain samples by an electronic nose. *Sens. Actuators B.* **119**, 425-430 (2006).

34. Falasconi, M., Gobbi, E., Pardo, M., Dela Torre, M., Bresciani, A., Sberveglieri, G. Detection of toxigenic strains of *Fusarium verticillioides* in corn by electronic olfactory system. *Sens. Actuators B*. **108**, 250-257 (2005).

Capítulo 2

1. Gruber, J., Li, R. W. C., Aguiar, L. H. J. M. C., Benvenho, A. R. V., Lessmann, R., Hümmelgen, I. A. A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices.. *Journal of Materials Chemistry*, Cambridge, **4(15)**, 517-522 (2005).
2. Gruber, J., Li, R. W. C., Aguiar, L. H. J. M. C., Garcia, T. L., Oliveira, H. P. M., Nogueira, A. F. Electrochemical synthesis, characterization and photophysics of a poly(flourenylene vinylene) derivative. *Synthetic Metals*, **156**, 104-109, (2006).
3. Yoshikawa, E. K. C. Eletro-síntese de novos poli(*p*-fenilenovinileno)s e estudo de sua aplicação potencial em dispositivos opto-eletrônicos e narizes eletrônicos. Tese de Doutorado (2004).
4. Szulc, R. L., Rosa, R. M., Li, R. W. C., Gruber, J. Conducting polymer-based chemiresistive sensors for organic vapours. *Macromolecular Symposia*, **229**, 138-142 (2005).

Capítulo 3

1. Rapoport, H., Roemmele, R., C. Removal of N-Arylsulfonyl Groups from Hydroxy α -Amino Acids, *J. Org. Chem.*, **53**, 2367-2371(1988).
2. Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P. Organic Chemistry, Oxford University Press, (2004).
3. Adaptado de Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G., Tatchell, A. R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed., Longman Group, U.K. Limited, New York, NY (1989).

4. Smith, M. B., March, J. March's Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc. (2001).
5. Adaptado de Utleý, J. H. P., Gao, Y. P., Gruber, J., Zhang, Y., Muñoz-Escalona, A. An electrochemical route to poly(*p*-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quinodimethanes - preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.* **5**, 1837-1845 (1995).
6. Sykes, P. A Primer to Mechanism in Organic Chemistry, 1st Ed., Prentice Hall (1995).
7. Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 1389-1410 (1987).
8. Wessling, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **72**, 55-56 (1985).
9. Rocha, R. T., Gutz, I. G. R., Do Lago, C. L. A low-cost and high-performance conductivity meter *J. Chem. Educ.*, **74**, 572-574 (1997).
10. Brown, S. K., Sim, M. R., Abramson, M. J., Gray, C. N. Concentrations of Volatile Organic Compounds in Indoor Air – A Review. *Indoor Air*, **4**, 123-134 (1994).
11. Gruber, J., Yoshikawa, E. K. C., Bao, Y., Geise, H. J. Synthesis of a novel poly(*p*-phenylene-vinylene) derivative and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with an unusual response to organic vapours. *e-Polymers*, **14**, 1-9 (2004).

Capítulo 4

1. Furniss, B. S. Hannaford, A. J. Smith, P. W. G. Tatchell, A. R. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, 5th Ed., Longman Group, U.K. Limited, New York (1989).
2. *Aldrich catalog handbook of fine chemicals and laboratory equipment*, 1996 – 1997.

3. Utley, J. H. P. Gao, Y. P. Gruber, J. Zhang, Y. Muñoz-Escalona, A. An electrochemical route to poly(p-phenylenevinylene) polymers (PPVs) and copolymers via cathodically generated quino-dimethanes – preparative and structural aspects. *J. Mater. Chem.*, **5**, 1837-1845 (1995).
4. Croitoru, P. P.; Freedman, R. W. Quantitative Gas Liquid Chromatography of Thiocresols and Thioxilenols as Acetate Esters. *Analytical Chemistry*, **34**, 1536-1537 (1962).

Apêndice 2: Índice de fórmulas moleculares

Fórmula	Nome	Discussão (pág.)	Preparação (pág.)
$C_6H_{11}OCl$	cloreto de hexanoíla (10)	43	91
C_8H_9SH	2,5-dimetilbenzenotiol (7)	43	88
C_8H_9SOCl	2-clorossulfonil-1,4-dimetilbenzeno (6)	43	88
$(C_{10}H_8OS)_n$	poli(2-etanoilsulfanil- <i>p</i> -fenilenovinileno) (1)	47	100
$C_{10}H_8Br_4OS$	tioacetato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (16)	44	95
$C_{10}H_{12}OS$	tioacetato de 2,5-dimetilfenila (12)	44	89
$C_{12}H_{23}OCl$	cloreto de lauroíla (11)	43	93
$(C_{13}H_{14}OS)_n$	poli(2-pivaloilsulfanil- <i>p</i> -fenilenovinileno) (2)	47	101
$C_{13}H_{14}Br_4OS$	tiopivalato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (17)	44	96
$C_{13}H_{18}OS$	tiopivalato de 2,5-dimetilfenila (13)	44	90
$(C_{14}H_{16}OS)_n$	poli(2-hexanoilsulfanil- <i>p</i> -fenilenovinileno) (3)	47	102
$C_{14}H_{16}Br_4OS$	tioexanoato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (18)	44	98
$C_{14}H_{20}OS$	tioexanoato de 2,5-dimetilfenila (14)	44	92
$(C_{20}H_{28}OS)_n$	poli(2-dodecanoilsulfanil- <i>p</i> -fenilenovinileno) (4)	47	103
$C_{20}H_{28}Br_4OS$	tiolaurato de 2,5-bis(dibromometil)fenila (19)	44	99
$C_{20}H_{32}OS$	tiolaurato de 2,5-dimetilfenila (15)	44	94

Apêndice 3: Súmula curricular

DADOS PESSOAIS

Nome: Ricardo Leme Szulc

Local e data de nascimento: São Paulo, 03 de março de 1978

EDUCAÇÃO

Colégio Guilherme Dumont Villares, São Paulo (1995)

Universidade de São Paulo - Instituto de Química

Bacharelado e Licenciatura em Química (2004)

Universidade de São Paulo – Instituto de Química

Mestrado em Química Orgânica (2007)

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPq, março de 2005 a fevereiro de 2007

PUBLICAÇÕES

Artigos Completos

Rosa, R. M., **Szulc, R. L.**, Li, R. W. C., Gruber, J. Conducting Polymer-Based Chemiresistive Sensor for Organic Vapours. *Macromolecular Symposia*, **229**, 138 – 142 (2005).

Resumos em Congressos

Rosa, R. M., **Szulc, R. L.**, Gruber, J. Síntese de poli(2-bromo-5-hexilóxi-*p*-fenilenovinileno), BHPPV. 12º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP (12º SIICUSP), resumo 1523, São Paulo, SP, 2004.

Rosa, R. M., **Szulc, R. L.**, Gruber, J. Application of poly(2-bromo-5-hexyloxy-*p*-phenylenevinylene) as chemiresistor in gas sensors for organic vapours. 1st French-Brazilian Meeting on Polymers (FBPOL.2005), Proceedings e-Book, B11, Florianópolis, SC, 2005.

Szulc, R. L., Gruber, J., Rosa, R. M. Aplicação de blendas de BHPPV-PS em sensores de gases. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos, QM-130, Poços de Caldas, MG, 2005.

Rosa, R. M., **Szulc, R. L.**, Gruber, J. Síntese de poli(2-bromo-5-hexilóxi-*p*-fenilenovinileno), BHPPV, e sua aplicação em sensores de gases. 57ª Reunião Anual da SBPC, Fortaleza, CE, 2005.

Szulc, R. L., Rosa, R. M., Gruber, J. Application of a conducting polymer and its blends in gas sensors. 1st International Congress University-Industry Cooperation (UNINDU 2005), Ubatuba, SP, 2005.

Barbosa, D. C., **Szulc, R. L.**, Gruber, J. Síntese eletroquímica de um polímero condutor inédito. XXII Semana da Química, IQ-USP, São Paulo, SP, 2005.

Barbosa, D. C., **Szulc, R. L.**, Gruber, J. Síntese do poli(2-etanoilsulfanil)-*p*-fenilenovinileno. 13º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP (13º SIICUSP), resumo 834, São Carlos, SP, 2005.

Szulc, R. L., Barbosa, D. C., Ventura, L., Gruber, J. Síntese eletroquímica do poli(2-etanoilsulfanil-*p*-fenilenovinileno) e sua aplicação em sensores para compostos

orgânicos voláteis. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos, QM-067, Águas de Lindóia, SP, 2006.

Szulc, R. L., Barbosa, D. C., Volpi, R., Ventura, L., Gruber, J. Detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs), utilizando poli(*p*-fenilenovinileno)s (PPVs) como camada ativa em sensores de gases para narizes eletrônicos. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (17º CBECIMAT), Foz do Iguaçu, PR, 2006.

Ventura, L., Cesar Jr., R. M., **Szulc, R. L.**, Gruber, J. Aplicação de análise de componentes principais (PCA) na detecção de solventes orgânicos por um nariz eletrônico. XXIX Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional (CNMAC), Campinas, SP, (2006).

Rosa, R. M., **Szulc, R. L.**, Gruber, J. Síntese e aplicação de um polímero condutor (BHPPV) em sensores de compostos orgânicos voláteis (VOCs). 1ª Semana de Engenharia Química da Escola Politécnica (1ª SEQEP), São Paulo, SP, 2006.

PRÊMIOS E MENÇÃO HONROSA

Prêmio Petrobrás de Tecnologia 2006, Tecnologia de Preservação Ambiental.

Roberta Mayra Rosa, **Ricardo Leme Szulc** e Jonas Gruber, Síntese e aplicação do polímero condutor BHPPV, poli(2-bromo-5-hexilóxi-*p*-fenilenovinileno), em sensores de compostos orgânicos voláteis (VOCs).

Primeiro lugar no concurso de painéis da 1ª Semana de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP (1ª SEQEP) (2006).

Primeiro lugar no concurso de painéis do 1st French-Brazilian Meeting on Polymers (FBPOL.2005).

Menção honrosa no 12º SIICUSP (2005).