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

ELAINE YUKA YAMAUCHI

Síntese de poli(*p*-fenilenovinileno)s e desenvolvimento e otimização de um nariz eletrônico

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
17/02/2014

ELAINE YUKA YAMAUCHI

Síntese de poli(*p*-fenilenovinileno)s e desenvolvimento e otimização de um nariz eletrônico

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. JONAS GRUBER

São Paulo
2014

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

Yamauchi, Elaine Yuka
Y19si Síntese de poli(*p*-fenilenovinileno)s e desenvolvimento e otimização de um nariz eletrônico / Elaine Yuka Yamauchi. -- São Paulo, 2014.
188p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Gruber, Jonas

1. Polímeros : Condutor I. T. II. Gruber, Jonas, orientador.

547.84 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Síntese de poli(*p*-fenilenovinileno)s e desenvolvimento e otimização de um nariz eletrônico"

ELAINE YUKA YAMAUCHI

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências – Programa: Química.

Aprovado (a) por:

_____
Prof. Dr. Jonas Gruber
(Orientador e Presidente)

_____
Prof. Dr. Yoshio Kawano
IQ - USP

_____
Profa. Dra. Liliana Marzorati
IQ - USP

_____
Profa. Dra. Regina Maria de Almeida Neves
CUFSA

_____
Prof. Dr. Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho
UFABC

SÃO PAULO
15 de abril de 2014

Aos meus pais

Luzia Y. Yamauchi

e Hideo Yamauchi

Ao meu filho

Pedro Y. Yamauchi C. de Souza

Às minhas irmãs

Cassia Y. Yamauchi

Veridiana M. Yamauchi

Ao Jefferson C. de Souza

AGRADECIMENTOS

- Aos meus queridos pais Luzia e Hideo, a quem devo pela pessoa que me tornei e pelo apoio incondicional sempre.
- Ao meu querido e amado filho Pedro por existir em minha vida.
- Às minhas queridas irmãs Cassia e Veridiana pelo apoio, amizade, e incentivo, e por estarem sempre presentes, independentemente da distância.
- Ao meu querido Jefferson pelo apoio, incentivo, amor e paciência.
- Ao Prof. Dr. Jonas Gruber pela orientação e pelos grandes ensinamentos que ficarão para toda a vida.
- À Profa. Dra. Rosamaria Wu Chia Li pelos ensinamentos, pela grande ajuda, amizade, companheirismo e conselhos.
- Ao Prof. Dr. Hans Viertler e à Profa. Dra. Vera Lúcia Pardini pelos ensinamentos e pelos anos de convívio.
- Aos meus amigos Ana T. S. Semeano, Bárbara F. Medrado, Bruna R. Espinoza, Bruna R. Vieira, Carlos H. A. Esteves (Boza), Douglas R. Bernardo, Gustavo C. Simões, Juliana R. Cordeiro, Luciana T. Caraça, Renata Lippi, Tânia I. S. Carvalho, Wanderson S. R. Teixeira (Violino), Wellington Gonçalves e Elina W. Gruber pela ajuda, companheirismo, amizade e pelos agradáveis dias de convívio.
- Aos meus familiares e aos meus grandes amigos de Itatiba e da graduação pelo apoio, amizade e confiança.
- À minha amiga Fanny A. Yasumaru pelo incentivo, pela amizade e pela grande ajuda.

- Ao Prof. Dr. Gustavo P. Rehder e ao Leonardo Ventura pela colaboração, pelo sistema de aquisição de dados e pela confecção dos eletrodos de vidro.
- À Dra. Márcia A. Shirakawa e ao Henry M. Nascimento pelo trabalho de colaboração com a detecção de fungos com laranja.
- Ao Prof. Dr. Luiz Catalani e à Dra. Ana Paula S. I. Boemo pela obtenção da curva de distribuição de massa molar.
- Aos funcionários da Central Analítica, especialmente ao Márcio Nardelli, pela ajuda e pelas análises de caracterização.
- Aos técnicos Francisco A. de Azevedo e Artur M. Correia pela atenção e grande ajuda.
- À Profa. Dra. Susana I. C. de Torresi e à M.Sc. Suelen H. Takahashi pelo espectro de UV-VIS.
- Aos funcionários da Secretaria de Pós-graduação.
- Aos professores, funcionários e alunos deste Instituto, especialmente do Bloco 5, que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.
- À Simone Zac pela revisão gramatical.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

Yamauchi, E. Y. **Síntese de poli(*p*-fenilenovinileno)s e desenvolvimento e otimização de um nariz eletrônico**. 2014. 188p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho envolve a síntese e caracterização de um polímero da família dos poli(*p*-fenilenovinileno)s (PPV), aplicável em camadas ativas de dispositivos como narizes eletrônicos, muito utilizados em várias áreas, como medicina, meio ambiente e indústria alimentícia. O trabalho visou também ao desenvolvimento de um nariz eletrônico, abrangendo o processo de preparação, o que incluiu a confecção dos eletrodos dos sensores de gases, o estudo referente ao equipamento de aquisição de dados e à comunicação com o microcomputador. Visou-se à otimização do equipamento que já vem sendo utilizado em medidas para várias detecções, estudando-se fatores como frequência da corrente alternada empregada, forma de onda (senoidal, quadrada e triangular), temperatura da amostra e distância entre os dígitos nos eletrodos. Verificou-se a possibilidade da utilização de nariz eletrônico na área de alimentos, estudando-se a identificação de méis de abelha de floradas diferentes e a detecção de fungos em laranjas pós-colheita.

Palavras-chaves: PPV, nariz eletrônico, otimização de sensor de gás, mel, fungos em laranjas.

ABSTRACT

Yamauchi, E. Y. **Synthesis of poly(*p*-phenylenevinylene)s and the development and optimization of an electronic nose.** 2014. 188p. Ph.D. Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The present thesis involves the synthesis and characterization of a polymer of the poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) family, applicable as active layer of devices such as gas sensors and electronic noses, which are instruments widely used in several areas, including medicine, environmental sciences and food industry. This work also aimed the full development of an electronic nose, from the making of the electrodes and sensors to the study of the data acquisition and its communication with a personal computer. In order to optimize the equipment, the influence of several factors such as frequency of the applied alternating current, its waveform (sine, square and triangle), temperature of the sample, and spacing between the digits of the electrodes were investigated. Finally, the equipment was used for the identification of honeys from different blossoms and for the detection of fungi in post-harvest oranges.

Keywords: PPV, electronic nose, gas sensor, optimization, honey, fungi in oranges.

ÍNDICE GERAL

		Página
Capítulo 1	Revisão bibliográfica	
1.1	Nariz eletrônico	**31**
1.2	Aplicações de nariz eletrônico em alimentos e bebidas	**33**
1.3	Laranjas	**52**
1.4	Mel	**60**
1.5	Considerações finais	**69**
Capítulo 2	Objetivos	**71**
Capítulo 3	Parte sintética	
3.1	Preparações dos polímeros	**73**
3.2	Caracterização do polímero **36**	**88**
3.2.1	Infravermelho	**88**
3.2.2	UV-VIS	**89**
3.2.3	Análise térmica	**90**
3.2.4	Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)	**91**
Capítulo 4	Otimização do nariz eletrônico	**93**
4.1	Forma de onda aplicada	**98**
4.2	Frequência	**103**
4.3	Temperatura	**111**
4.4	Distanciamento entre dígitos	**113**
4.5	Fluxo	**117**
Capítulo 5	Aplicação do nariz eletrônico em alimentos	
5.1	Detecção de fungos em laranjas	**119**

5.2 Classificação de méis **123**

Capítulo 6 Parte experimental

6.1 Equipamentos utilizados **127**

6.2 Tratamento de reagentes e solventes

6.2.1 *N*-Bromosuccinimida (NBS) **129**

6.2.2 Tetracloreto de carbono **129**

6.2.3 *N*,*N*-Dimetilformamida (DMF) **129**

6.2.4 Brometo de tetraetilamônio (TEAB) **130**

6.3 Parte sintética

6.3.1 Preparação de 2-bromo-5-metilfenol (**7**) **130**

6.3.2 Preparação de 1-bromo-2-hexiloxi-4-metilbenzeno (**5**) **131**

6.3.3 Preparação de ácido 2-hexiloxi-4-metilfenilborônico (**4**) **132**

6.3.4 Preparação de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**8**) **133**

6.3.5 Preparação de 4,7-bis-(2'-hexiloxi-4'-metilfenil)-2,1,3-benzotiadiazol (**10**) **134**

6.3.6 Preparação de 4,7-bis-(4'-dibrometil-2'-hexiloxifenil)-2,1,3-benzotiadiazol (**11**) **136**

6.3.7 Preparação de poli(4,7-bis(2-hexiloxifenil)-2,1,3-benzotiadiazol-*p*-fenilenovinileno) (**1**) **137**

6.3.8 Preparação de 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina (**16**) **138**

6.3.9 Preparação de 5,8-dibromoquinoxalina (**17**) **139**

6.3.10 Tentativa para preparação do terfenilo (**18**) **139**

6.3.11 Preparação de 1,4-dihidro-quinoxalina-2,3-diona (**21**) **140**

6.3.12 Preparação de 2,3-dicloroquinoxalina (**22**) **140**

6.3.13 Preparação de 2,3-dietoxiquinoxalina (**23**) **141**

6.3.14 Tentativa para preparação de 2,3-dicloro-5,8-

dibromoquinoxalina (**19**) **141**

6.3.15 Segunda tentativa para preparação do produto (**19**) **142**

6.3.16 Tentativa para preparação de 2,3-dietoxi-5,8-dibromoquinoxalina (**20**) **142**

6.3.17 Segunda tentativa para preparação do produto (**20**) **143**

6.3.18 Preparação de 2,5-dimetil-*n*-hexiloxibenzeno (**25**) **143**

6.3.19 Preparação de 2,5-dimetil-4-bromo-*n*-hexiloxibenzeno (**27**) **144**

6.3.20 Preparação de ácido 4-hexiloxi-2,5-dimetilfenilborônico (**28**) **145**

6.3.21 Preparação de ácido *o*-bromobenzoico (**31**) **146**

6.3.22 Preparação de *o*-bromobenzoato de etila (**29**) **147**

6.3.23 Preparação de 4'-hexiloxi-2',5'-dimetil-2-carbetoxibifenilo (**32**) **148**

6.3.24 Preparação de ácido 4'-hexiloxi-2',5'-dimetil-bifenilo-2-carboxílico (**34**) **149**

6.3.25 Preparação de 2-hexiloxi-1,4-dimetilfluorenona (**33**) **150**

6.3.26 Preparação de 1,4-bis-dibromometil-2-hexiloxi-9-fluorenona (**35**) **152**

6.3.27 Preparação de 9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**38**) **152**

6.3.28 Preparação de 2,7-bis-(bromometil)-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**39**) **153**

6.3.29 Preparação de 2,7-diformil-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**40**) **154**

6.3.30 Preparação de 2,7-dietenil-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**41**) **155**

6.3.31 Preparação de 1,4-dioctilóxi-benzeno (**42**) **155**

6.3.32 Preparação de 1,4-bromo-2,5-dioctilóxi-benzeno (**44**) **156**

6.3.33 Preparação do polímero poli(9,9-dioctilfluoreno-2,5-dioctiloxifenilenovinileno (**36**) **157**

6.3.34 Preparação de 1,4-bis-clorometil-2,5-dioctilóxi-benzeno

(**45**) **157**

6.3.35 Preparação do sal de fosfônio (**46**) **158**

6.3.36 Preparação de 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**47**) **159**

6.3.37 Nova preparação de 2,7-diformil-9,9-di-*n*-octilfluoreno (**40**) **160**

6.3.38 Preparação de poli(9,9-dioctilfluoreno-2,5-dioctiloxifenilenovinileno (**36**) **161**

6.4 Otimização de parâmetros físicos **161**

6.4.1 Forma de onda aplicada **162**

6.4.2 Frequência **162**

6.4.3 Temperatura **163**

6.4.4 Distanciamento entre dígitos **164**

6.4.5 Fluxo **165**

6.5 Detecção de fungos em laranjas **165**

6.6 Classificação de méis **166**

Capítulo 7 Conclusões **167**

Apêndice 1 Referências bibliográficas **169**

Apêndice 2 Fórmulas estruturais dos polímeros e compostos **180**

Apêndice 3 Índice de fórmulas moleculares **183**

Apêndice 4 Curriculum vitae **185**

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo1 **Página**

Figura 1.1 Processamento dos sinais e reconhecimento de padrões no nariz eletrônico (adaptado) **38**

Figura 1.2 PCA construído com medidas realizadas com mangas **39**

Figura 1.3 PCA de medidas realizadas com pêssego para determinação de tempos de armazenamento **40**

Figura 1.4 Mirtilo (*blueberry*), fruto utilizado em medidas com nariz eletrônico para detecção de doenças típicas **45**

Figura 1.5 PCA construído por medidas realizadas com vários tipos de leveduras **48**

Figura 1.6 Processos na fabricação da cerveja **49**

Figura 1.7 PCA construído com medidas feitas em cerveja não alcoólica **50**

Figura 1.8 Maiores regiões produtoras de frutas cítricas no mundo ... **53**

Figura 1.9 Laranjas atacadas pelos fungos *Penicillium digitatum* com *Penicillium italicum* (a e b) e *Guignardia citricarpa* (c) **54**

Figura 1.10 Toranja, fruta cítrica utilizada também como adulterante de suco de fruta **57**

Figura 1.11 PCA de dados de 42 amostras de suco puro de laranja Valência de Belize (B), Flórida (F), Espanha (S), Cuba (C) e Israel (I) **58**

Figura 1.12 Flores de assa-peixe, eucalipto e cipó-uva das quais são obtidos os méis mais tradicionais **62**

Figura 1.13 PCAs obtidos com medidas para discriminar amostras de méis de diferentes origens geográficas e botânicas **63**

Figura 1.14 PCA e LDA obtidos de medidas realizadas com amostras de méis monoflorais e adulterantes (xarope de açúcar) **65**

Figura 1.15 PCA e LDA obtidos de medidas realizadas com amostras de méis poliflorais, adulterantes (xarope de açúcar) e méis

poliflorais adulterados **66**

Figura 1.16 PCA e LDA obtidos de medidas realizadas com amostras de méis originários da Nova Zelândia e adulterantes (xarope de açúcar) **67**

Figura 1.17 Mapa global com os resultados obtidos com o nariz eletrônico **68**

Figura 1.18 PCA e LDA construídos com medidas obtidas com língua eletrônica **68**

Capítulo 2

Figura 2.1 Fórmula estrutural do polímero alvo **72**

Capítulo 3

Figura 3.1 Polímeros inicialmente propostos para síntese **73**

Figura 3.2 Voltamograma cíclico do precursor **11** **76**

Figura 3.3 Polímero **24** **79**

Figura 3.4 Novo polímero (**36**) proposto para síntese **82**

Figura 3.5 Espectro de UV-VIS do polímero **90**

Capítulo 4

Figura 4.1 Esquema do equipamento pneumático e elétrico desenvolvido para o nariz eletrônico **96**

Figura 4.2 Tela de exibição mostrada no processamento das medidas com os sensores **97**

Figura 4.3 Visão geral do nariz eletrônico utilizado **97**

Figura 4.4 Placa de aquisição de dados **98**

Figura 4.5 Cálculo da resposta relativa (Ra) **99**

Figura 4.6 Gráficos obtidos com medidas realizadas aplicando-se diferentes formas de onda **100**

Figura 4.7 Respostas obtidas com sensor de gás aplicando-se onda senoidal e triangular **101**

Figura 4.8 Taxa de variação para diferentes tipos de ondas **102**

Figura 4.9 Resposta relativa em medidas aplicando forma de onda senoidal e triangular **102**

Figura 4.10 Medida feita com acetonitrila a 100 Hz **104**

Figura 4.11 Medidas para otimização feitas com acetonitrila nas frequências de 150, 225, 338, 506, 759 e 1139 Hz **105**

Figura 4.12 Gráfico do valor de |Ra| médio em função da frequência para acetona **106**

Figura 4.13 Gráficos de |Ra| médio em função da frequência (Hz) para hexano, acetato de etila, diclorometano, etanol, acetonitrila e água **108**

Figura 4.14 Respostas obtidas com medidas realizadas com o sensor 4 ..... **109**

Figura 4.15 Gráfico da variação da tensão de saída do gerador de funções empregado em várias frequências (onda senoidal) **110**

Figura 4.16 Influência da temperatura em uma medida com nariz eletrônico **111**

Figura 4.17 Medidas realizadas com nariz eletrônico para verificação da influência da temperatura **112**

Figura 4.18 Sensor de gás utilizado no nariz eletrônico **114**

Figura 4.19 Sensores de gases com diferentes distâncias entre os interdígitos **114**

Figura 4.20 Gráficos construídos com as respostas relativas obtidas com medidas realizadas com distâncias interdígitos diferentes **115**

Figura 4.21 Gráficos obtidos com as respostas relativas e distanciamento entre eletrodos **116**

Figura 4.22 Medidas realizadas com nariz eletrônico alterando-se o fluxo do ar que passa pelo sistema **118**

Capítulo 5

Figura 5.1 Medidas feitas com nariz eletrônico para laranjas com fungos **121**

Figura 5.2 PCA das respostas relativas das medidas com as laranjas contaminadas **122**

Figura 5.3 Laranja com fungo após o 5º dia de inoculação **122**

Figura 5.4 PCA das laranjas com fungos e laranjas-controle **123**

Figura 5.5 Medidas feitas com nariz eletrônico para identificação de méis **124**

Figura 5.6 PCA construído com as respostas relativas obtidas com as medidas dos méis **125**

Figura 5.7 Diferentes variedades de méis e suas diferentes colorações **125**

Capítulo 6

Figura 6.1 Polímero utilizado na preparação do sensor para medidas com forma de onda aplicada **162**

Figura 6.2 Polímeros utilizados nos sensores de gases **163**

Figura 6.3 Polímero utilizado na preparação dos sensores de distâncias diferentes entre dígitos **163**

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 3 **Página**

Tabela 3.1 Resultados obtidos por SEC do polímero preparado pelo método de Wittig **91**

Tabela 3.2 Resultados obtidos por SEC do polímero preparado pelo método de Heck **91**

Capítulo 4

Tabela 4.1 Solventes utilizados para otimização dos sensores **103**

Tabela 4.2 Tensões de saída do gerador de funções em várias frequências (onda senoidal) **110**

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Capítulo 3 **Página**

Esquema 3.1 Rota para a preparação do polímero **1** **74**

Esquema 3.2 Rota eletroquímica para síntese de PPVs **77**

Esquema 3.3 Rota sintética para preparação do polímero **2** **77**

Esquema 3.4 Rota sintética para preparação do polímero **3** **78**

Esquema 3.5 Rota sintética proposta para o polímero **24** e os precursores obtidos **80**

Esquema 3.6 Rota sintética proposta para a preparação do novo polímero **83**

Esquema 3.7 Mecanismo geral para a reação de bromometilação ... **84**

Esquema 3.8 Reação de Wittig **85**

Esquema 3.9 Mecanismo geral da reação de acoplamento de Heck (adaptado) **86**

Esquema 3.10 Nova rota sintética proposta para preparação do polímero **36** **87**

Esquema 3.11 Obtenção de oligômeros de PPV pelo método de Wittig **88**

ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APP	Ácido polifosfórico
CP	Polímeros condutores
DFA	Análise da função discriminante
DME	1,2-dimetoxietano
DMF	*N,N*-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DP	Grau de polimerização
E-nose	Nariz eletrônico
EVOO	Azeite de oliva extravirgem
F8B8-PPV	Poli(9,9-di-*n*-octilfluoreno-2,5-dioctiloxifenilenovinileno)
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
GC	Cromatografia gasosa
HCA	Análise de agrupamento hierárquico
HPLC-DAD	Cromatografia líquida de alta *performance* acoplada a um detector de arranjo de diodos
IR	Infravermelho
LabVIEW	Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench
LDA	Análise discriminante linear
LDL	Lipoproteínas de baixa densidade
LED	Diodo emissor de luz
LOO	Azeite de oliva lampante
M_N	Massa molar numérica média

M_m	Massa molar ponderal media
MOS	Óxidos de metais semicondutores
MOSFET	Transistor de efeito de campo de óxido metálico semicondutor
MS	Espectrometria de massa
NBS	*N*-Bromossuccinimida
PCA	Análise das componentes principais
PPV	Poli(*p*-fenilenovinileno)
QCM	Microbalança de cristal de quartzo
Ra	Resposta relativa
RMN	Ressonância magnética nuclear
S_N2	Substituição nucleofílica bimolecular
SAW	Oscilador de onda acústica de superfície
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho
SIMCA	Modelagem suave independente de analogia de classe
SPME	Microextração de fase sólida
TCD	Detector de condutividade térmica
TEAB	Brometo de tetraetilamônio
TEBAC	Cloreto de benziltrietilamônio
THF	Tetrahidrofurano
TMP	Brometo de metil-trifenilfosfônio
TMS	Tetrametilsilano
UHT	Temperatura ultra-alta
UV-VIS	Ultravioleta visível
VOO	Azeite de oliva virgem

1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Nariz eletrônico

O sistema olfativo humano está relacionado com a percepção e identificação de odores, trazendo tanto associações de fatos agradáveis quanto de alerta, perigo ou aversão. O olfato humano consegue perceber até 10.000 tipos de cheiros, contudo esses odores muitas vezes não são identificados com precisão. O olfato pode variar diariamente, dependendo de condições biológicas, e pode representar sensações e lembranças diferentes para cada um.

Em vários tipos de indústrias, como a de cosméticos e de automóveis, há setores em que a avaliação de odores se faz necessária. Para isso, profissionais que se utilizam do sistema olfativo como instrumento de trabalho são contratados. Porém, nos casos em que o nariz humano não consegue identificar com clareza certos odores pela baixa concentração de moléculas odoríferas, faz-se necessário utilizar equipamentos específicos para identificação ou classificação. Muitos estudos têm se desenvolvido, objetivando a construção de dispositivos que sejam capazes de identificar baixa concentração de odores ou de fazer determinações que não

podem ser realizadas pelo nariz humano. Um dos equipamentos que tem sido muito usado em estudos para esse fim é o nariz eletrônico (e-nose) [1].

Nariz eletrônico, termo surgido na década de 1980, consiste de um dispositivo composto por um conjunto de sensores de gases que apresenta especificidade parcial a determinados odores e que está acoplado a um sistema de reconhecimento de padrões. Os sensores de gases mais conhecidos e utilizados em narizes eletrônicos são os constituídos de óxidos de metais semicondutores (MOS) e de polímeros condutores (CP). Atualmente têm-se desenvolvido sensores de MOSFET[2] (transistor de efeito de campo de óxido metálico semicondutor) e piezoelétricos, como o QCM[3] (microbalança de cristal de quartzo) e SAW[4] (oscilador de onda acústica de superfície).

Dentre as mais variadas áreas de aplicação do nariz eletrônico, tanto na pesquisa científica como na indústria, estão a química ambiental, a odontologia, a medicina e a área de alimentos e bebidas. Muitos compostos químicos voláteis liberados pelo corpo humano podem estar associados a determinadas doenças. A identificação desses compostos poderia ser utilizada para o diagnóstico de muitas doenças como, por exemplo, a esquizofrenia, pela presença de ácido *trans*-3-metil-hexenoico na pele. Outras doenças que poderiam ser identificadas pelo odor são a infecção do trato urinário pela presença de ácido isovalérico na urina e a detecção de diabetes mellitus pela presença de voláteis como a acetona e outras cetonas na

---

[1] Gardner, J. W.; Bartlett, P. N. A brief history of electronic noses. *Sens. Actuators B* **1994**, *18*, 211-220.

[2] Roccaforte, F.; Frazzetto, A.; Greco, G.; Giannazzo, F.; Fiorenza, P.; Lo Nigro, R.; Saggio, M.; Leszczynski, M.; Pristawko, P.; Raineri, V. Critical issues for interfaces to p-type SiC and GaN in power devices. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8324-8333.

[3] Speight, R. E.; Cooper, M. A. A survey of the 2010 quartz crystal microbalance literature. *J. Mol. Recognit* **2012**, *25*. 451-473.

[4] Esashi, M. Revolution of sensors in micro-electrochemical systems. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2012**, *51*, 080001.

respiração. Pelo odor, poderiam ser diagnosticadas doenças como o câncer de mama, pela presença de 2-propanol e heptanal na respiração, e a asma, pela nitrotirosina e peróxido de hidrogênio, também liberados na respiração[5].

Na área de química ambiental, o nariz eletrônico poderia ser muito útil em setores que demandam a medição e quantificação de poluentes no ar, como NO_2, CO, SO_2, H_2S, nos casos de suspeita de emissão de poluentes por indústrias e carros, e no monitoramento de odores de locais de trabalho supostamente insalubres para preservar a saúde dos trabalhadores[6].

A aplicação do nariz eletrônico na área de alimentos e bebidas será tratada em seguida com maiores detalhes, pela grande importância, ampla utilidade desse tipo de dispositivo nessa área e por ser um dos objetivos deste trabalho.

1.2 Aplicações de nariz eletrônico em alimentos e bebidas

A discussão e preocupação com as questões relacionadas à qualidade de alimentos e bebidas têm crescido consideravelmente, tanto por razões econômicas, mas principalmente por se tratar de um assunto de saúde pública. Muitas questões relacionadas a alimentos são difíceis de serem solucionadas, como a comprovação da autenticidade, se o alimento está em conformidade legal e se houve uso de ingredientes seguros na produção. O nariz eletrônico pode ser um instrumento importante para solucionar estas e outras questões importantes, em alimentos não processados e em alimentos que passam por várias etapas de produção.

---

[5] Oh, E. H.; Song, H. S.; Park, T. H. Recent advances in electronic and bioelectronic noses and their biomedical applications. *Enzyme Microb. Tech.* **2011**, *48*, 427-437.

[6] Brattoli, M.; Gennaro, G.; Pinto, V.; Loiotile, A. D.; Lovascio, S.; Penza, M. Odour detection methods: olfactometry and chemical sensors. *Sensors* **2011**, *11*, 5290-5322.

As boas práticas para que os alimentos cheguem seguros e com qualidade ao consumidor têm sido adotadas corriqueiramente e muitas vezes regulamentadas por órgãos competentes, sobretudo alimentos relacionados com produtos agrícolas em diferentes estágios da cadeia de produção ou de comercialização. Esses alimentos precisam passar por vários estágios supervisionados como pré-triagem, triagem, lavagem, refrigeração, classificação, acondicionamento e empacotamento. Além dessas etapas, muitos alimentos passam ainda por tratamentos especiais em processos como amadurecimento, empacotamento individual ou cortes. Há uma grande busca por instrumentos capazes de garantir a qualidade de produtos alimentícios, em que os testes ou experimentos possam manter as amostras intactas, que não sejam invasivos e que sejam capazes de verificar a segurança de um alimento para consumo a um baixo custo e de maneira rápida[7].

Muitos alimentos passam por processos fisiológicos nos quais ocorre liberação de compostos voláteis, que podem caracterizar cada um desses processos. É o que ocorre com as frutas, que, depois de colhidas, passam por processos de amadurecimento caracterizados pela emissão de voláteis distintos, que podem ser usados para determinação de sua durabilidade.

O nariz eletrônico pode ser utilizado para análise de vários tipos de alimentos, como os produtos lácteos, principalmente leite, queijos e iogurtes. Os tipos de leite mais consumidos no Brasil são os de tipos A, B e C (pasteurizados) e o leite UHT (*ultra-high temperature*), mais conhecido como leite “longa vida”. O que difere o leite pasteurizado do UHT é o processo de aquecimento pelo qual o leite deve passar antes de ser consumido. Um estudo relacionado a narizes eletrônicos mostrou a

[7] Ruiz-Altisent, M.; Ruiz-Garcia, L.; Moreda, G. P.; Lu, R.; Hernandez-Sanchez, N.; Correa, E. C.; Diezma, B.; Nicolai, B.; García-Ramos, J. Sensors for product characterization and quality of specialty crops – a review. *Comput. Electron. Agr.* **2010**, *74*, 176-194.

discriminação entre o leite UHT e o leite pasteurizado e o controle de sua rancidez em diferentes dias de envelhecimento. Os resultados podem ajudar na indústria leiteira para o controle de qualidade do leite durante vários processos de produção[8].

Além do leite, entre os estudos relacionados aos produtos lácteos, estão também os sobre queijos. A identificação da origem e do tipo de queijo é importante, pois esses fatores fazem com que os queijos sejam muito diferentes na qualidade, no sabor e no valor econômico. O queijo Emmental, muito utilizado na culinária e mais conhecido no Brasil como queijo suíço, foi utilizado em um estudo para determinação da origem geográfica, com amostras de queijos originárias da Suíça, Finlândia, de várias regiões da França e da Áustria[9]. A origem geográfica de um queijo também determina valores econômicos muito diferentes.

Grande parte das publicações sobre a aplicação de narizes eletrônicos em alimentos envolve estudos realizados com produtos derivados de carne e de peixe[10], monitorando-se a qualidade, durabilidade, deterioração, sabor, impurezas e autenticidade em várias fases do processo de produção.

Vários tipos de peixes – como arinca, catarilho, bacalhau e salmão defumado – foram utilizados em estudos para a determinação do grau de deterioração. A avaliação da qualidade de produtos derivados de salmão defumado é muito importante devido a sua grande importância no mercado mundial. Num trabalho

---

[8] Capone, S.; Epifani, M.; Quaranta, F.; Siciliano, P.; Taurino, A.; Vasanelli, L. Monitoring of rancidity of milk by means of an electronic nose and a dynamic PCA analysis. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2001**, *78*, 174-179.

[9] 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.* **2003**, *216*, 179-183.

[10] Dymerski, T. M.; Chmiel, T. M.; Wardencki, W. Invited review article: an odor-sensing system-powerful technique for foodstuff studies. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 111101(1-32).

realizado por Haugen *et al.* com salmão defumado[11], as mudanças na qualidade foram monitoradas com a utilização de nariz eletrônico durante a estocagem, pois a vida útil do salmão defumado depende de fatores relacionados com as condições de armazenamento, além de depender da manipulação, defumação e condições higiênicas nos locais de preparação.

O nariz eletrônico também pode ser aplicado na análise de alimentos não processados como frutas e vegetais (maçã, pêssego, melão, laranja, bananas, tomate, pepino, cenoura) monitorando, pelo seu aroma, a qualidade e estágios de maturação. Por exemplo, um nariz eletrônico foi desenvolvido para a classificação de frutas, utilizando-se amostras de pêssegos, peras e maçãs, cujas análises se basearam no estado de maturação, sendo classificadas em "verde", "maduro" ou "passado"[12]. Esses estudos são importantes para o mercado, visto que a classificação de frutas de um modo geral é feita de maneira subjetiva, baseando-se nas experiências práticas, implicando colheitas de frutas precoces ou tardias, que chegam até o consumidor em mau estado. A busca de dispositivos como o nariz eletrônico para ser aplicado em frutas, além de objetivar a verificação de aspectos como o amadurecimento, tem o intuito de encontrar um instrumento cujas medidas possam ser feitas sem destruir as amostras.

Outro exemplo de estudo relacionado com o amadurecimento de frutas foi feito utilizando-se amostras de manga[13], cujo amadurecimento e qualidade

---

[11] Haugen, J. E.; Chanie, E.; Westad, F.; Jonsdottir, R.; Bazzo, S.; Labreche, S.; Marcq, P.; Lundby, F.; Olafsdottir, G. Rapid control of smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*) quality by electronic nose: correlation with classical evaluation methods. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2006**, *116*, 72-77.

[12] Brezmes, J.; Llobet, E.; Vilanova, X.; Saiz, G.; Correig, X. Fruit ripeness monitoring using an electronic nose. *Sensor Actuat B-Chem*. **2000**, *69*, 223-229.

[13] Zakaria, A.; Shakaff, A. Y. M.; Masnan, M. J.; Saad, F. S. A.; Adom, A. H.; Ahmad, M. N.; Jaafar, M. N.; Abdullah, A. H.; Kamarudin, L. M. Improved maturity and ripeness classification of *Magnifera*

dependem da época de colheita, e de vários parâmetros como idade, tamanho, cor da casca, firmeza e cheiro. Durante o amadurecimento da manga, são liberados compostos como etileno e terpenos. Essa liberação de voláteis permite o emprego de técnicas que fazem uso do aroma para determinar o estado de maturação, sendo uma melhor opção se comparada à inspeção visual e pela observação da coloração. Para esse estudo, as mangas foram colhidas em épocas diferentes, com diferença de uma semana entre uma medida e outra, e foram classificadas como “maduras” e “verdes”.

A análise dos dados obtidos com o nariz é feita processando-se os sinais e fazendo-se um reconhecimento de padrões. A Figura 1.1[10] mostra os principais blocos que compõem o nariz eletrônico. Basicamente, os voláteis são conduzidos ao arranjo de sensores, cujos sinais são coletados e processados por um programa de reconhecimentos de padrões. Para essa última etapa, podem ser utilizados métodos de estatística multivariada como LDA (análise discriminante linear), DFA (análise da função discriminante), HCA (análise de agrupamento hierárquico), SIMCA (modelagem suave independente de analogia de classe)[14], entre outros.

Indica cv. Harumanis mangoes through sensor fusion of an electronic nose and acoustic sensor. *Sensors* **2012**, *12*, 6023-6048.

[14] Baldwin, E. A.; Bai, J.; Plotto, A.; Dea, S. Electronic noses and tongues: applications for the food and pharmaceutical industries. *Sensors* **2011**, *11*, 4744-4766.

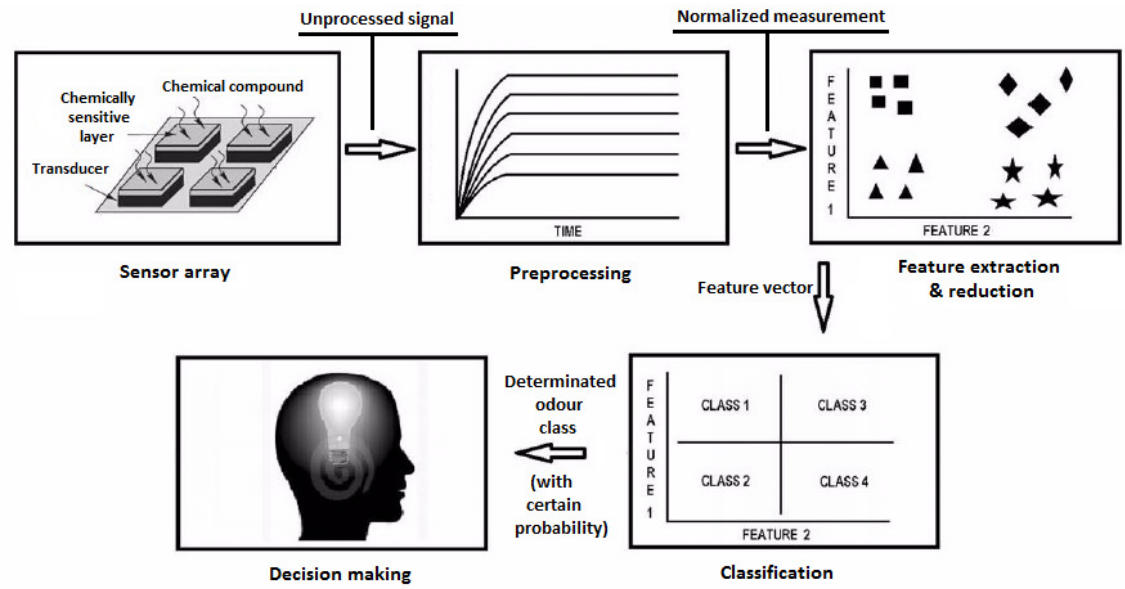


Figura 1.1 – Processamento dos sinais e reconhecimento de padrões no nariz eletrônico (adaptado)[10].

No trabalho mencionado sobre o amadurecimento de mangas[13], pelos PCAs construídos e mostrados na Figura 1.2, podemos verificar que, mesmo depois de passados dois e quatro dias após a colheita, as frutas não diferiam muito com relação aos voláteis liberados (verde dia 2 e verde dia 4). Pelo PCA (b), depois de sete dias, os frutos já começam a liberar voláteis diferentes comparados aos frutos “verde dia 2”. Quando os frutos foram colhidos depois de uma semana, chamados de “maduros”, os voláteis já eram liberados logo no 2º dia e já se conseguia perceber a diferença entre o 4º dia (c) e o 7º dia (d).

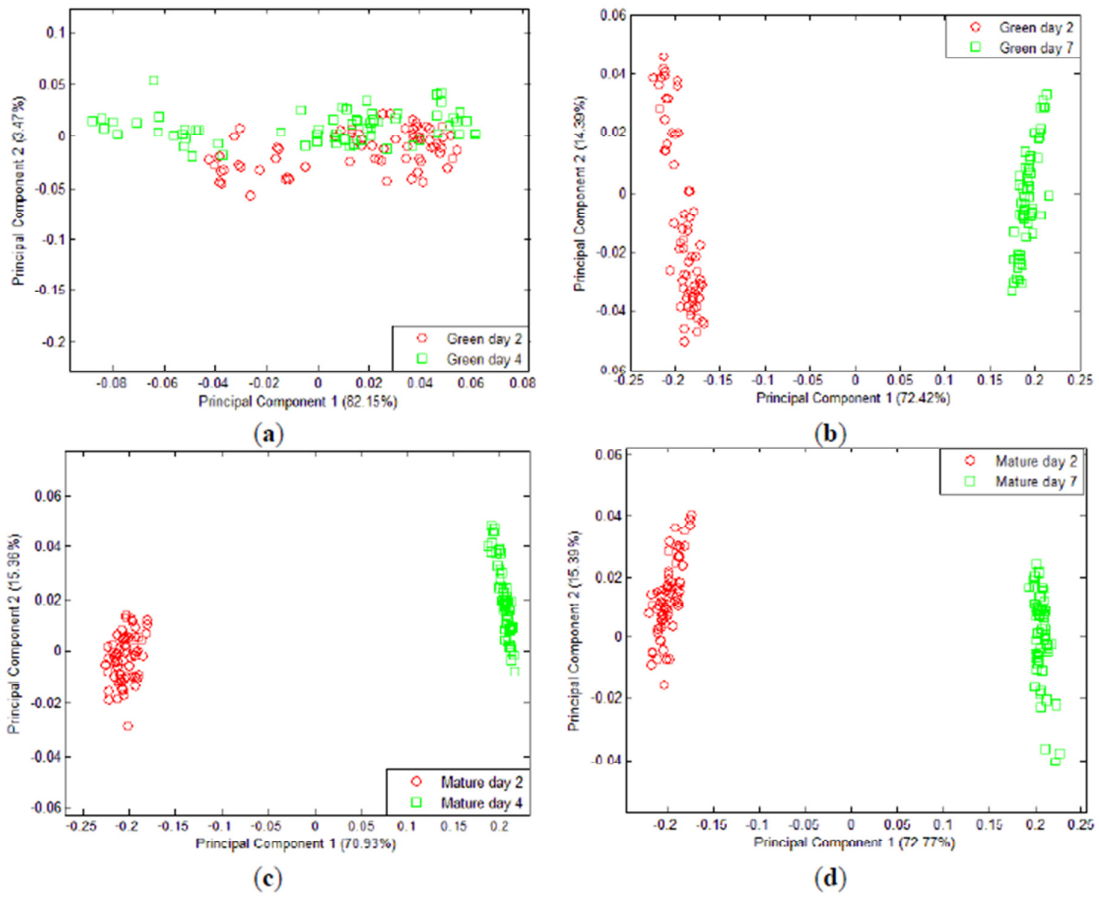


Figura 1.2 – PCA construído com medidas realizadas com mangas[13].

Muitos estudos relacionados com o amadurecimento de frutas foram realizados, sendo que as medidas diferiam em vários aspectos: espécies e tipos de frutas; tipos de sensores de gases; combinação do nariz eletrônico com outras técnicas, como GC (cromatografia gasosa) e MS (espectrometria de massas); e pelo modo de preparação das amostras. Um estudo com pêssegos frescos foi feito utilizando-se um nariz eletrônico para diferenciar os frutos frescos dos envelhecidos, sendo que as análises não dependeram do tempo de colheita, mas levaram em conta o tempo de armazenamento. Nesse estudo, também foi usado um GC-MS

para caracterizar os compostos liberados das amostras[15]. Pela Figura 1.3, que mostra o PCA das medidas feitas, pode-se verificar que o nariz eletrônico conseguiu distinguir pêssegos com diferentes tempos de armazenamento dos primeiros quatro dias. Nesse estudo determinou-se, com a ajuda do GC-MS, que as espécies primárias dos voláteis emitidos pelas amostras foram etanol e acetato de etila.

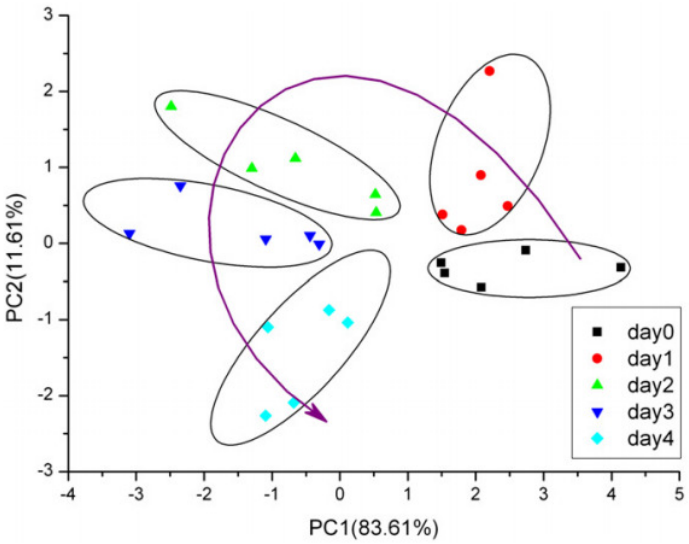


Figura 1.3 – PCA de medidas realizadas com pêssego para determinação de tempos de armazenamento[15].

Muitos outros tipos de alimentos foram estudados, utilizando-se nariz eletrônico como dispositivo para vários tipos de determinações, como na identificação do grau de qualidade de chá verde[16], na análise da variação da qualidade em cobertura de pizza[17], na discriminação e caracterização de plantas

[15] Guohua, H.; Yuling, W.; Dandan, Y.; Wenwen, D.; Linshan, Z.; Lvye, W. Study of peach freshness predictive methods based on electronic nose. *Food Control* **2012**, *28*, 25-32.
[16] Yu, H.; Wang, J.; Yao, C.; Zhang, H.; Yu, Y. Quality grade identification of green tea using e-nose by CA and ANN. *LWT-Food Sci. Technol.* **2008**, *41*, 1268-1273.
[17] Vestergaard, J. S.; Martens, M.; Turkki, P. Analysis of sensory quality changes during storage of a modified atmosphere packaged meat product (pizza topping) by an electronic nose system. *LWT-Food Sci. Technol.* **2007**, *40*, 1083-1094.

utilizadas na culinária[18], na detecção de aromas na panificação[19] e em várias determinações para o café. Devido a sua grande importância no mercado mundial, existem vários estudos utilizando-se café, tanto na avaliação da qualidade de grãos, quanto na avaliação da qualidade de café expresso[20], na classificação de cafés instantâneos[21] e na determinação da origem geográfica[22].

O azeite de oliva extra virgem é um gênero alimentício valioso, principalmente aqueles originários dos países mediterrâneos como Itália, França e Espanha, e traz benefícios para a saúde, como a redução da quantidade de LDL (mau colesterol) e, por ser rico em polifenóis, previne oxidações, reduzindo a formação de radicais livres. A qualidade do azeite pode ser atribuída a certos compostos presentes capazes de caracterizar a região de origem do produto, o que contribui para o seu maior valor no mercado.

O tipo da prática de cultivo e o ambiente são fatores que também determinam a qualidade do azeite de oliva. A avaliação sensorial, regulada pelas normas da União Europeia, determina o valor de mercado dos azeites de oliva virgem, que podem ser classificados em três categorias: azeite de oliva extra virgem (EVOO), azeite de oliva virgem (VOO) e azeite de oliva lampante (LOO). O azeite lampante é

---

[18] Laureati, M.; Buratti, S.; Bassoli, A.; Borgonovo, G.; Pagliarini, E. Discrimination and characterization of three cultivars of *Perilla frutescens* by means of sensory descriptors and electronic nose and tongue analysis. *Food Res. Int.* **2010**, *43*, 959-964.

[19] Ponzoni, A.; Depari, A.; Falasconi, M.; Comini, E.; Flammini, A.; Marioli, D.; Taroni, A.; Sberveglieri, G. Bread baking aromas detection by low-cost electronic nose. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2008**, *130*, 100-104.

[20] Falasconi, M.; Pardo, M.; Sberveglieri, G.; Riccò, I.; Nardini, F.; Della Torre, M.; Bresciani, A. The novel EOS^{835} electronic nose sniffs out the Italian Espresso Coffee quality. *Proceedings of the IEEE Sensors* **2003**, *1-2*, 26-29.

[21] Bona, E.; Silva, R. S. S. F.; Borsato., D.; Bassoli, D. G. Optimized neural network for instant coffee classification through an electronic nose. *Int. J. Food Eng.* **2011**, *7*, 6.

[22] Sberveglieri, V.; Concina, I.; Falasconi, M.; Ongo, E.; Pulvirenti, A.; Fava, P. Identification of geographical origin of coffee before and after roasting by electronic noses. *Olfaction and Electronic Nose: Proceedings of the 14th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose* **2011**, *1362*, 86-87.

impróprio para consumo, deve ser refinado e possui acidez acima de 3,3 %. O azeite extra virgem e o azeite virgem apresentam, respectivamente, acidez não superior a 1 e 2 %. Um nariz eletrônico foi considerado uma ferramenta importante para ser usado com amostras de óleo de azeite, pois conseguiu distinguir o azeite lampante de amostras de azeite de oliva virgens e extra virgens[23] a um baixo custo, sem o uso de solvente e não envolvendo pré-tratamento de amostras.

Normalmente, as embalagens comerciais de azeites são de vidro transparente, para que o consumidor possa visualizar o produto que está comprando. Porém, a transparência da embalagem pode acelerar a oxidação do óleo pela exposição à luz, prejudicando a qualidade de azeites. A investigação da oxidação de óleos comestíveis é de grande importância para a indústria de azeites, pois a oxidação é uma reação química com a qual pode-se avaliar a qualidade nutricional e a toxicidade. Um estudo feito com óleo de gergelim, azeite de oliva extra virgem, óleo de soja, óleo de semente de uva e óleo de canola avaliou o processo de oxidação com amostras irradiadas com luz de LED (diodo emissor de luz) em diferentes comprimentos de onda[24].

Outra aplicação importante do nariz eletrônico em óleos e azeite foi verificada pelo estudo realizado para a avaliação de defeitos presentes em azeites de oliva[25]. Os defeitos mais comuns encontrados em azeites são borra (impurezas sólidas que se sedimentam), tulha (aroma e sabor proveniente da azeitona atacada por fungo), mofo, terra (aroma e sabor derivado da azeitona colhida no chão de lama), ranço,

---

[23] Escuderos, M. E.; Sánchez, S.; Jiménez, A. Quartz crystal microbalance (QCM) sensor arrays selection for olive oil sensory evaluation. *Food Chem.* **2011**, *124*, 857-862.

[24] Kim, K. H.; Park, S. J.; Noh, B. S. Comparison of volatile compounds from vegetable oils under emitting diode irradiation using MS-based electronic nose. *Food Sci. Biotechnol.* **2012**, *21*, 1055-1063.

[25] Lerma-García, M. J.; Cerretani, L.; Cevoli, C.; Simó-Alfonso, E. F.; Bendini, A.; Toschi, T. G. Use of electronic nose to determine defect percentage in oils. Comparison with sensory panel results. *Sensor Actuat B-Chem.* **2010**, *147*, 283-289.

avinhado (sabor e aroma que lembram o vinho ou vinagre) e metálico (aroma do azeite que manteve contato com superfícies metálicas).

Pelo aroma é possível detectar também compostos que podem indicar a contaminação de alimentos mesmo antes de serem processados ou durante a estocagem, além de detectar a presença de microrganismos como fungos e bactérias.

Os grandes produtores de grãos enfrentam muitos problemas na armazenagem de seus produtos, pela falta de organização estrutural e de unidades de armazenamento adequadas. Os grãos, em geral, são muito sensíveis aos ambientes onde ficam estocados devido a inúmeros fatores, porém, os que mais afetam a sua degradação e qualidade são os ataques de insetos e fungos. No Brasil, estima-se que cerca de 20 % da produção anual de grãos é perdida, sendo que metade desses danos se deve à ação de pragas. Além do prejuízo econômico e desvalorização comercial, essas perdas podem acarretar mudanças e diminuição do valor nutricional. Para a preservação dos grãos, há vários processos pelos quais tanto os grãos quanto os locais onde eles serão armazenados devem passar, antes e depois da colheita.

O crescimento de fungos em alimentos pode significar riscos à saúde pela produção de metabólitos tóxicos, as chamadas micotoxinas. Os riscos dependem do grau de infecção pelo fungo, sendo que, no caso dos grãos, os fungos mais encontrados são das espécies *Aspergillus spp.*, *Penicillium spp.* e *Fusarium spp.* Em um trabalho publicado em 2006, analisou-se a possibilidade da utilização do nariz eletrônico para a detecção de compostos voláteis em amostras de grãos de cereal

infectadas por fungos (*Penicillium chrysogenum* e *Fusarium verticillioides*), discriminando amostras infectadas de não infectadas[26].

Os frutos sofrem muitos ataques por muitos tipos de fungos, que podem causar inúmeras doenças. Um nariz eletrônico foi utilizado para detectar e classificar doenças típicas do mirtilo (*blueberry*) (Figura 1.4), uma fruta produzida principalmente no Estado do Rio Grande do Sul, mas que não é muito conhecida e consumida no Brasil. O mirtilo apresenta alto poder antioxidante, estimula a circulação sanguínea, melhora a visão e atua na memória. Foi comprovado que o suco de mirtilo biotransformado diminui a hiperglicemia em ratos e protege ratos pré-diabéticos de desenvolver a obesidade e diabetes[27].

---

[26] Paolesse, R.; Alimelli, A.; Martinelli, E.; Natale, C.; D'Amico, A.; D'Egidio, M. G.; Aureli, G.; Ricelli, A.; Fanelli, C. Detection of fungal contamination of cereal grain samples by an electronic nose. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2006**, *119*, 425-430.

[27] Vuong, T.; Benhaddou-Andaloussi, A.; Brault, A.; Harbilas D.; Martineau, L. C.; Vallerand, D.; Ramassamy, C.; Matar, C.; Haddad, P.S. Antiobesity and antidiabetic effects of biotransformed blueberry juice in KKA^y mice. *Int. J. Obesity* **2009**, *33*, 1166-1173.

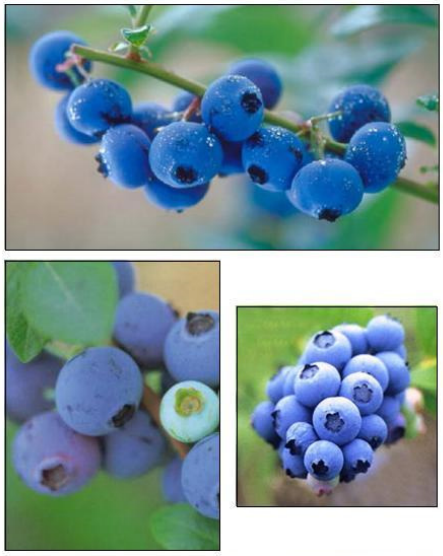


Figura 1.4 – Mirtilo (*blueberry*), fruto utilizado em medidas com nariz eletrônico para detecção de doenças típicas[28].

O objetivo do estudo utilizando nariz eletrônico com mirtilo[29] foi avaliar e classificar três doenças pós-colheita mais comumente encontrados nos frutos: mofo cinza causado por *Botrytis cinerea*, antracnose causada por *Colletotrichum gloeosporioides* e altenaria rot causada por *Alternaria* sp.

Existem aproximadamente 1,5 milhão de espécies de fungos, sendo apenas cerca de 5% conhecidos e classificados, porém cada um deles pode agir nos alimentos tanto de forma benéfica (em algumas variedades de queijos) quanto de forma maléfica aos seres humanos. Existem vários tipos de fungos que atacam especificamente certos tipos de alimentos. Nos pães, os fungos mais encontrados são o *Eurotium* spp., *Aspergillus* spp. e *Penicillium* spp[30]. Keshri *et al.* realizaram um

---

[28] http://as19frutas.wordpress.com/category/as-19-frutas-seus-beneficios/blueberry/ (acessado em 06/11/2012).

[29] Li, C.; Krewer, G. W.; Ji, P.; Scherm, H.; Kays, S. J. Gas sensor array for blueberry fruit disease detection and classification. *Postharvest Biol. Tec.* **2010**, *55*, 144-149.

[30] Guynot, M. E.; Marín, S.; Sanchis, V.; Ramos, A. J. An attempt to optimize potassium sorbate use to preserve low pH (4.5-5.5) intermediate moisture bakery products by modelling *Eurotium* spp., *Aspergillus* spp. and *Penicillium corylophilum* growth. *Int. J. Food Microbiol.* **2005**, *101*, 169-177.

trabalho com o objetivo de avaliar um nariz eletrônico para a detecção de voláteis liberados por alguns fungos durante 72 h em pães. Foram utilizados *Eurotium amstelodami*, *Eurotium chevalieri* e *Penicillium chrysogenum* isolados de pão integral[31].

A contaminação por ação microbiana pode ser aceitável em um determinado nível, mas passando desse limite pode ser um risco à saúde. Concina *et al.*[32] realizaram um estudo com tomates utilizando tipos diferentes de flora microbiana (bactérias e fungos) para verificar a capacidade de o nariz eletrônico detectar contaminação em tomates processados (descascados e enlatados) no final da cadeia de produção. A bactéria e fungos utilizados foram *Escherichia coli*, *Enterobacter cloache*, *Lactobacillus plantarum*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Aspergillus carbonarius*. O tomate é um alimento amplamente utilizado principalmente por seu sabor, seu valor nutricional, e por conter componentes que funcionam como antioxidantes (licopeno).

Normalmente a detecção de fungos em alimentos é feita pela presença de metabólitos voláteis utilizando-se técnicas como cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa; as micotoxinas têm sido detectadas pelo uso de cromatografia líquida de alta *performance* acoplada a uma detecção de arranjo de diodos (HPLC-DAD). Foi realizado um estudo com nariz eletrônico para investigar a possibilidade da utilização desse instrumento como ferramenta para identificação de

---

[31] Keshri, G.; Voysey, P.; Magan, N. Early detection of spoilage moulds in bread using volatile production patterns and quantitative enzyme assays. *J. Appl. Microbiol.* **2002**, *92*, 165-172.

[32] Concina, I.; Falasconi, M.; Gobbi, E.; Bianchi, F.; Musci, M.; Mattarozzi, M.; Pardo, M.; Mangia, A.; Careri, M.; Sberveglieri, G. Early detection of microbial contamination in processed tomatoes by electronic nose. *Food Control* **2009**, *20*, 873-880.

fungos micotoxinogênicos em alimentos ou ingredientes no controle de qualidade[33]. Para esse estudo foram utilizados isolados de espécies associados com queijos *Geotrichum candidum*, *Penicillium camemberti*, *P. nordicum* e *P. roqueforti* e suas espécies relacionadas *P. paneum*, *P. carneum*, bem como os não associados a queijos, como *P. expansum*.

Em muitos estudos utilizando-se narizes eletrônicos, as amostras para as medidas foram preparadas artificialmente, reproduzindo ambientes ou amostras reais. É o caso do estudo realizado com pepino, tomate e pimentão, que estão sujeitos a danos mecânicos, pestes ou doenças impossibilitando seu consumo; por isso, para as medidas as amostras foram danificadas artificialmente para serem comparadas com amostras intactas[34]. Em microbiologia, muitos estudos relacionados a bactérias e leveduras são feitos levando-se em conta os voláteis químicos emitidos por esses microrganismos, pois o cheiro pode caracterizá-los. Bactérias como *Pseudomonas* sp. liberam ésteres, compostos de enxofre e 1-undeceno. *Pseudomas fragi* é uma das bactérias responsáveis pela deterioração de laticínios, liberando compostos como acetaldeído, acetato de etila, etanol e metil mercaptana. Outras espécies de microrganismos podem liberar cetonas, como a butanona, heptanona e aminoacetofenona, além de outros compostos como butanol, isopentanol, tolueno e trimetilamina. Pelo PCA construído no estudo feito com vários tipos de leveduras[35] (Figura 1.5), mostrou-se que houve uma separação total entre as leveduras de cerveja e as metilotrófica e de água destilada, e houve uma

---

[33] Karlshoj, K.; Nielsen, P. V.; Larsen, T. O. Differentiation of closely related fungi by electronic nose analysis. *J. Food Sci.* **2007**, *72*, M187-M192.

[34] Laothawornkitkul, J.; Moore, J. P.; Taylor, J. E.; Possell, M.; Gibson, T. D.; Hewitt, C. N.; Paul, N. D. Discrimination of plant volatile signatures by an electronic nose: a potential technology for plant pest and disease monitoring. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 8433-8439.

[35] Gibson, T. D.; Prosser, O.; Hulbert, J. N.; Marshall, R. W.; Corcoran, P.; Lowery, P.; Ruck-Keene, E. A.; Heron, S. Detection and simultaneous identification of microorganisms from headspace samples using an electronic nose. *Sensor Actuat. B-Chem.* **1997**, *44*, 413-422.

sobreposição entre o controle e a levedura de pão. Apesar de ter ocorrido uma sobreposição, a diferenciação entre a água e outras amostras indica que o sistema é capaz de ser usado em atmosfera úmida.

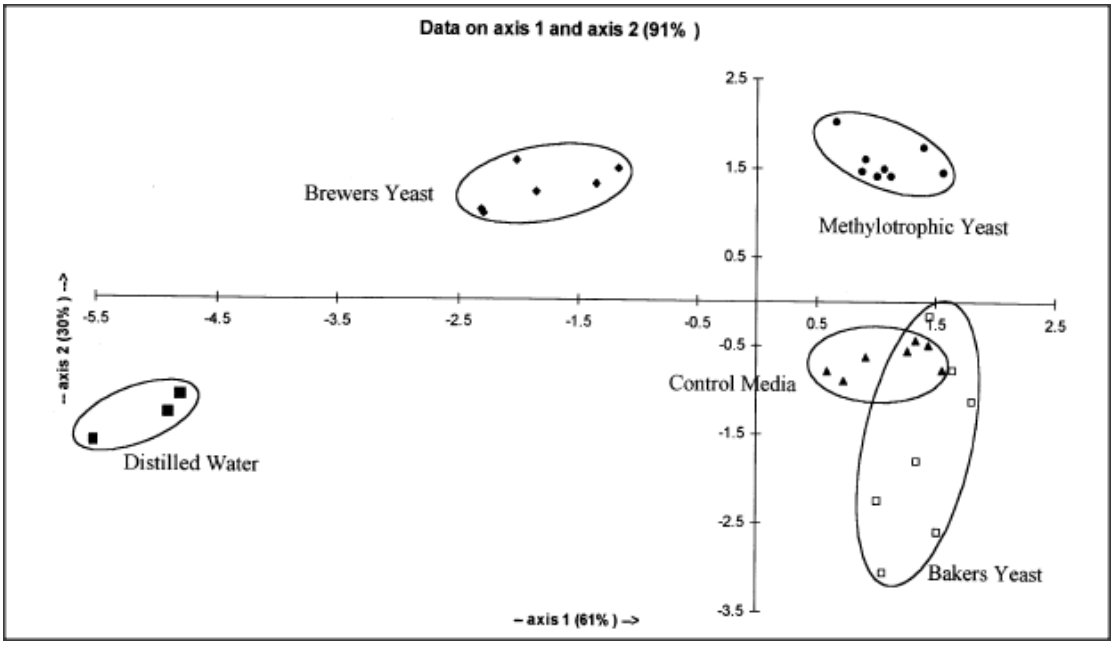


Figura 1.5 – PCA construído por medidas realizadas com vários tipos de leveduras[35].

O nariz eletrônico é um instrumento que vem sendo requisitado com frequência devido a sua versatilidade e facilidade de operação para monitoramento não só na produção e estocagem de alimentos, mas também para análises de bebidas. O nariz eletrônico é muito útil nas indústrias cervejeiras[36] para avaliação da qualidade de cervejas e da matéria-prima, em várias fases do processo, especialmente no processo de fermentação, como mostrado na Figura 1.6 (processo 9). Para medidas realizadas com cervejas e vinhos espumantes, por exemplo, a influência do CO_2 e do etanol deve ser eliminada, pois normalmente os

[36] Varnamkhasti, M. G.; Mohtasebi, S. S.; Mendez, M. L. R.; Lozano, J.; Razavi, S. H.; Ahmadi, H. Potential application of electronic nose technology in brewery. *Trends Food Sci. Tech.* **2011**, *22*, 165-174.

narizes são muito sensíveis a esses compostos, que podem mascarar a presença de outros voláteis com concentrações menores.

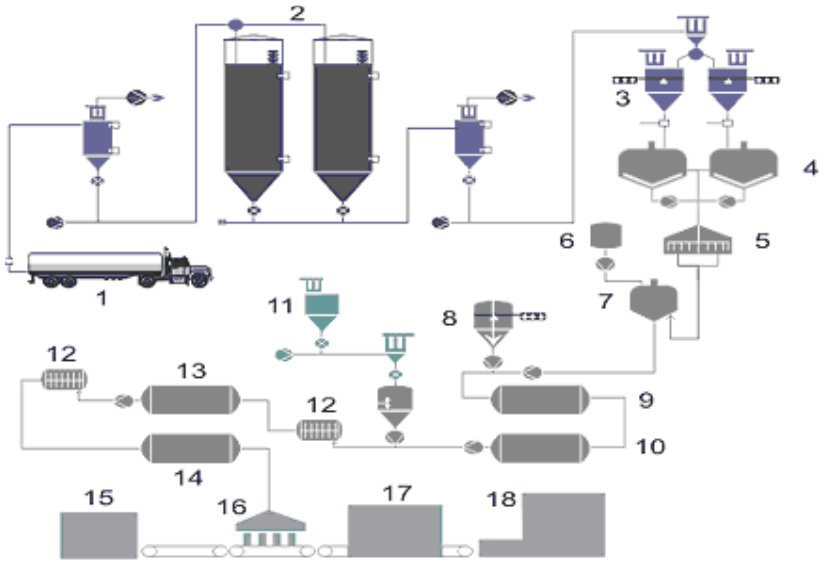


Figura 1.6 – Processos na fabricação da cerveja[37].

No caso de cerveja não alcoólica, para garantir a qualidade do produto e a estabilidade do sabor, o monitoramento pode ser feito no processo de maturação (processo 10). Pela Figura 1.7, que ilustra o PCA construído para medidas realizadas com cervejas não alcoólicas a fim de monitorar o processo de envelhecimento[38], podemos observar que a mudança no sabor da cerveja ocorre mais rapidamente na fase inicial (N0, N1 e N2). O N0 corresponde à cerveja "fresca", e o N5 à cerveja mais envelhecida. Depois da fase inicial, as mudanças no sabor de cervejas não alcoólicas ocorrem por fatores como níveis de oxigênio no

[37] http://www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/vinho_cerveja/producao_cervejas.html (acessado em 17/10/2012).

[38] Ghasemi-Varnamkhasti, M.; Mohtasebi, S. S.; Siadat, M.; Razavi, S. H.; Ahmadi, H.; Dicko, A. Discriminatory power assessment of the sensor array of an electronic nose system for the detection of non alcoholic beer aging. *Czech J. Food Sci.* **2012**, *30*, 236-240.

engarrafamento, entrada de oxigênio durante o armazenamento, transporte, temperatura, agitação e tempo de armazenamento.

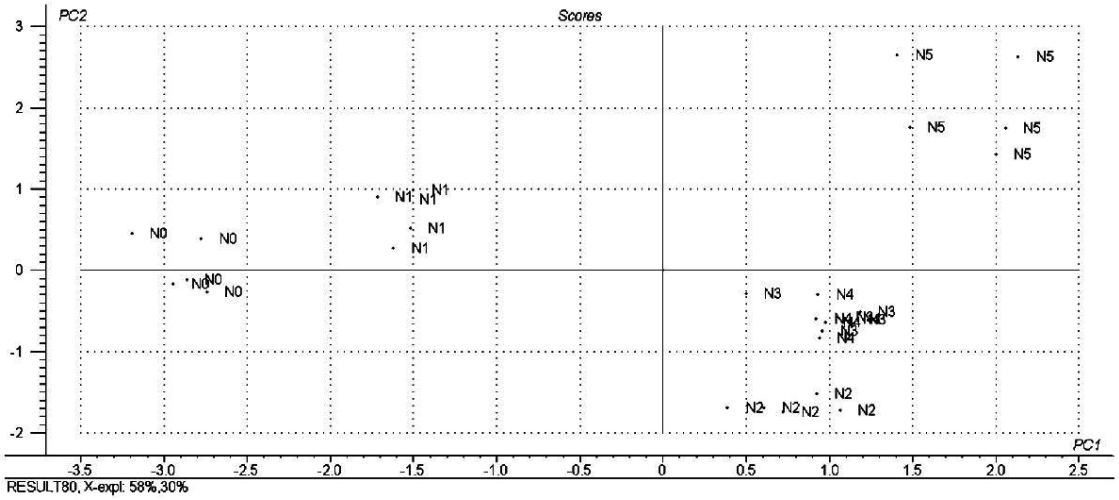


Figura 1.7 – PCA construído com medidas feitas em cerveja não alcoólica[38].

Em bebidas, o nariz eletrônico foi usado para a detecção de alguns produtos químicos no processo inicial de fabricação de vinhos para evitar a produção de vinhos com defeito[14]. O nariz também foi usado para identificar os vários tipos de vinhos de frutas (amora, cereja, framboesa, groselha preta, maçã e pêssego) e vinhos de uva[39]. Além da identificação de sabores, a origem geográfica de determinados vinhos pode ser determinada pelo nariz, como foi feito com o vinho Sauvignon Blanc de três países e seis regiões diferentes. Essa identificação pode ser importante para garantir a qualidade dos produtos para produtores e consumidores, que podem ter a procedência determinada e garantida.

[39] McKellar, R. C.; Rupasinghe, H. P. V.; Lu, X.; Knight, K. P. The electronic nose as a tool for the classification of fruit and grape wines from different Ontario wineries. *J Sci. Food Agr.* **2005**, *85*, 2391-2396.

Além de questões como a qualidade e segurança de alimentos, o nariz eletrônico pode ser útil em alimentos quando se refere também a questões religiosas. Segundo a religião islâmica, há alimentos permitidos para consumo (*Halal*), aqueles obtidos de acordo com os preceitos do Alcorão Sagrado, e há outros tipos de alimentos que não podem ser consumidos, como os modificados geneticamente e aqueles preparados com produtos químicos que fazem mal à saúde. Um exemplo de alimento não permitido pelo Alcorão é a carne de porco e os seus derivados. Como o abate de certos animais não é admitido no Islamismo, há uma grande preocupação com os alimentos que podem conter derivados da carne de porco, que, por ser mais barata, é utilizada com bastante frequência em alimentos que podem conter misturas de outras carnes. Assim, vários estudos utilizando métodos analíticos foram feitos para detectar a presença de derivados de porcos nos alimentos[40]. O nariz eletrônico foi utilizado para verificar adulteração de óleo de palma por banha de porco e para detecção de aroma de porco em salsichas.

Em alimentos e bebidas, uma das questões mais relevantes se refere à qualidade e principalmente à segurança que precisa ser garantida ao consumidor. O nariz eletrônico pode ser um instrumento importante para ser usado como garantia para o consumo de alimentos seguros, pois alimentos contaminados podem comprometer a saúde e a vida.

[40] Rohman, A.; Che Man, Y. B. Analysis of pig derivatives for Halal authentication studies. *Food Rev. Int.* **2012**, *28*, 97-112.

1.3 Laranjas

As frutas cítricas (laranja, limão, lima e tangerina) apresentam inúmeras propriedades nutricionais. Além de serem fontes de vitamina B_6, riboflavinas, potássio e cálcio, elas são muito apreciadas pelo seu sabor; por apresentar essas propriedades, são frutas muito requisitadas. O consumo de compostos bioativos dos cítricos – como limonoides, flavonoides e carotenoides – pode ser associado à prevenção de doenças crônicas, como doenças cardiovasculares, câncer, déficits neurológicos, catarata e osteoporose.

Esse tipo de fruto tem grande importância no mercado brasileiro e mundial. A produção anual de frutas cítricas passou de 30 milhões de toneladas no final dos anos 1960 para um total de 105 milhões de toneladas entre 2000 e 2004, sendo que as laranjas contribuíram com mais da metade da produção mundial. Dentre os maiores produtores de frutas cítricas estão Brasil, Estados Unidos, China, Índia, México e Espanha (Figura 1.8), de acordo com dados de 2009 da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO). Nesses dados, o Brasil aparece como o maior produtor de laranjas do mundo, com produção de 176.185.000 toneladas[41].

[41] Liu, Y. Q.; Heying, E.; Tanumihardjo, S. A. History, global distribution, and nutritional importance of citrus fruits. *Compr. Rev. Food Sci. F.* **2012**, *11*, 530-545.

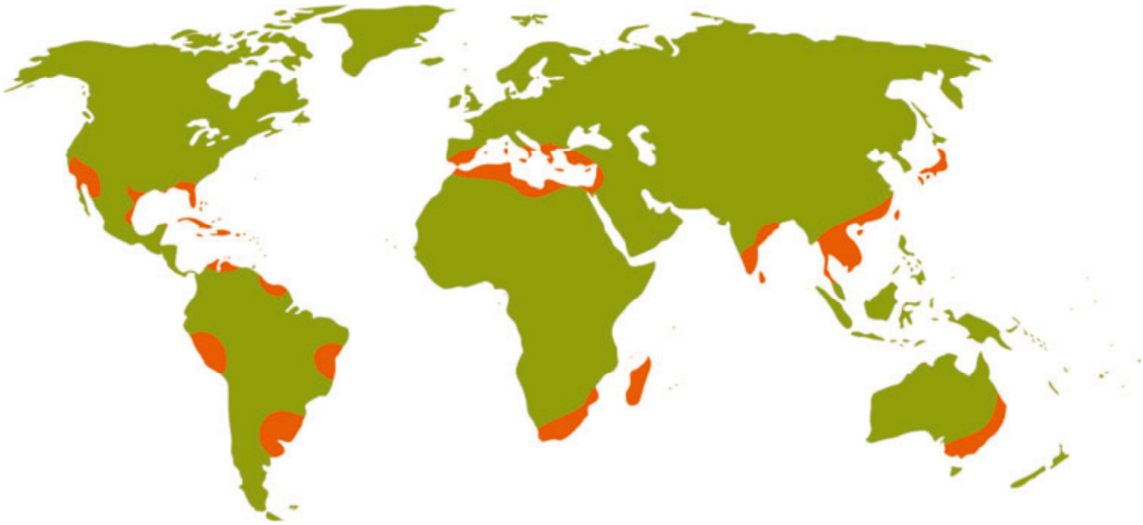
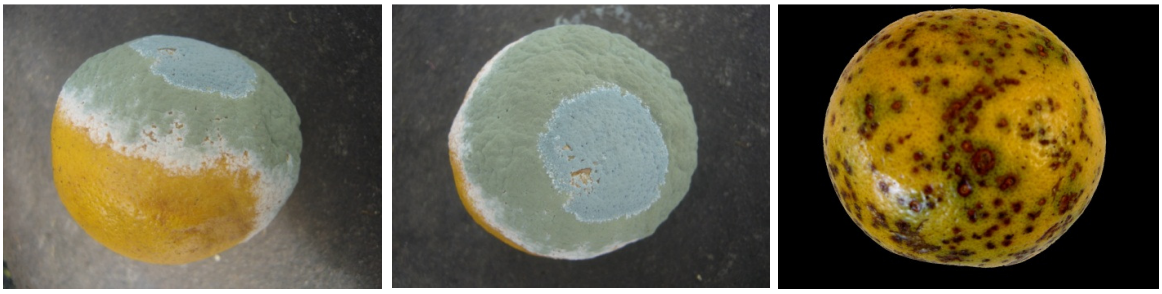


Figura 1.8 – Maiores regiões produtoras de frutas cítricas no mundo[41].

Devido à grande importância da produção de cítricos, inclusive para o Brasil, há vários desafios a ser superados pelos produtores, tanto na colheita e no manuseio, quanto no transporte e no armazenamento dos frutos, pois isso pode comprometer cerca de 50 % da produção. Os danos causados nos frutos podem ser de caráter patológico, fisiológico ou mecânico. As perdas mais significativas ocorrem por doenças causadas por bactérias, vírus e fungos. Os microrganismos mais comumente encontrados em frutas cítricas são *Xhantomonas axonopodis* pv. *Citri* (bactéria), causadora do cancro cítrico, *Brevipalpus phoenicis* (vírus), causador da mancha de leprose, e os maiores causadores de danos para as frutas cítricas: os fungos *Penicillium digitatum*, causador do bolor verde, *Penicillium italicum*, causador do bolor azul, *Guignardia citricarpa*, causador da mancha preta, entre outros[42] (Figura 1.9).

[42] Fischer, I. H.; Lourenço, S. A.; Amorim, L. Doenças pós-colheita em citros e caracterização da população fúngica ambiental no mercado atacadista de São Paulo. *Tropical Plant Pathology* **2008**, 33, 219-226.



(a) **(b)** **(c)**

Figura 1.9 – Laranjas atacadas pelos fungos *Penicillium digitatum* com *Penicillium italicum* (a e b)[43] e *Guignardia citricarpa* (c)[44].

Existem as doenças pré-colheita, relacionadas às plantas que produzirão frutos doentes e não comercializáveis, e as pós-colheita, relativas ao fruto depois de sua retirada da planta. A doença pós-colheita que mais atinge as frutas cítricas em todo o mundo é o bolor verde, que causa grandes perdas em todo o processo, desde o transporte até a comercialização. O fungo causador da doença atinge o fruto por meio de pequenos orifícios, ferimentos ou aberturas naturais na superfície, permitindo a formação de colônias. Para se evitar possíveis contaminações, são necessárias várias medidas preventivas relacionadas a colheita, armazenamento, higienização e transporte. A utilização de várias dessas técnicas de controle tem um alto custo. Para o controle do bolor verde causado pelo *Penicillium digitatum*, a técnica mais utilizada é o tratamento químico com fungicidas do grupo benzimidazóis, porém esses produtos, se utilizados continuamente, podem selecionar as espécies mais resistentes ao fungicida[45].

---

[43] http://www.ufrgs.br/agrofitossan/galeria/tipos_detalhes.asp?id_registro=411&id_nome=3 (acessado em 03/12/2012).

[44] http://www.ufrgs.br/agrofitossan/galeria/tipos_detalhes.asp?id_registro=940&id_nome=3 (acessado em 03/12/2012).

[45] Franco, D. A. S.; Bettiol, W. Efeito de produtos alternativos para o controle do bolor verde (*Penicillium digitatum*) em pós-colheita de citros. *Rev. Bras. Frutic.* **2002**, *24*, 569-572.

A contaminação de frutas, além de poder ocasionar a perda de um lote todo, pode causar transtornos em silos de armazenagem, que devem ser descontaminados para os fungos não atingirem os futuros frutos que serão armazenados. A classificação e separação de frutos contaminados são feitas facilmente no comércio de frutas em feiras e supermercados de maneira visual. Já em escala industrial, a verificação da presença de fungos em frutos torna-se uma tarefa mais difícil, e por isso há uma busca de métodos que sejam eficientes e que tornem possível o controle de qualidade de frutas em grandes quantidades.

Para a identificação de laranjas contaminadas, utilizam-se métodos analíticos convencionais como cromatografia gasosa e HPLC (*High performance liquid chromatography*). Apesar de serem técnicas eficientes, apresentam desvantagens como longo tempo de experimento e alto custo. Por isso há uma busca por métodos que propiciem resultados mais rápidos, que tenham um custo baixo, que sejam menos trabalhosos e que não interfiram na integridade da amostra. O nariz eletrônico poderia ser um instrumento para solucionar o problema da identificação de laranjas contaminadas por fungos, com todas as exigências que a indústria requer.

Não há muitas publicações relacionadas ao estudo da detecção direta de fungos em laranjas pós-colheita, porém há muitos estudos relacionados com a detecção especificamente de fungos em outros alimentos, frutos e ambientes. A detecção precoce dos fungos em frutas cítricas pode aumentar a durabilidade da fruta e melhorar a qualidade de seu armazenamento. Um trabalho relacionado com a detecção de fungos em laranjas foi realizado utilizando-se *Penicillium digitatum* em

condições refrigeradas de armazenamento[46]. Nesse trabalho, o número de medições dependia do tempo necessário para que cada sensor apresentasse leitura estável após cada ciclo de medidas ou de recuperação, que poderia variar entre 15 e 25 min. O instrumento utilizado para as medidas compreendeu uma matriz de sete sensores de quartzo cobertos com metaloporfirinas, chamados de materiais químicos interativos (CIMs), que realizavam a função de receptores, enquanto que as microbalanças de quartzo atuavam como transdutores.

Outros trabalhos relacionados às frutas cítricas com emprego de nariz eletrônico como método de determinação utilizaram o suco da fruta juntamente com outras técnicas, como SPME-GC-MS (micro extração de fase sólida – cromatografia gasosa – espectrometria de massas), tendo como amostra suco comercial cuja autenticidade deve ser comprovada, pois pode haver adulteração por substituição de materiais alternativos mais baratos, como água e açúcar[47]. Outro componente muito utilizado como adulterante em suco de cítricos é a toranja (Figura 1.10), conhecido também como *grapefruit*, fruto muito semelhante à laranja.

---

[46] Pallottino, F.; Costa, C.; Antonucci, F.; Strano, M. C.; Calandra, M.; Solaini, S.; Menesatti, P. Electronic nose application for determination of *Penicillium digitatum* in Valencia oranges. *J. Sci. Food Agric.* **2012**, *92*, 2008-2012.

[47] Reinhard, H.; Sager, F.; Zoller, O. Citrus juice classification by SPME-GC-MS and electronic nose measurements. *LWT-Food Sci. Technol.* **2008**, *41*, 1906-1912.

Figura 1.10 – Toranja, fruta cítrica utilizada também como adulterante de suco de fruta[48].

O Brasil, além de ser considerado um dos maiores produtores de laranjas, é também o maior exportador de suco de laranja do mundo, sendo que 98 % da produção de laranja destina-se ao mercado externo. Nas indústrias processadoras de suco, o controle eficiente da qualidade dos frutos é muito importante, pois deve seguir exigências da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Há uma grande variedade de laranjas produzidas no Brasil, especialmente a Pêra, Valência, Natal, Bahia, Baianinha, Tangor Murcott e Barão. Nas indústrias de processamento de sucos, as variedades mais utilizadas são a Pêra, Natal e Valência. O nariz eletrônico foi utilizado para discriminação de sucos de laranjas puros de acordo com a origem das laranjas do tipo Valência originárias de Israel (I), Espanha (S), Belize (B), Flórida (F) e Cuba (C)[49]. Pelo PCA (Figura 1.11), nota-se que o nariz eletrônico separou os sucos de laranjas pelas suas origens.

[48] http://www.secti.am.gov.br/wp-content/uploads/2012/11/toranja.jpg (acessado em 18/12/2012).
[49] Steine, C.; Beaucousin, F.; Siv, C.; Peiffer, G. Potential of semiconductor sensor arrays for the origin authentication of pure Valencia orange juices. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 3151-3160.

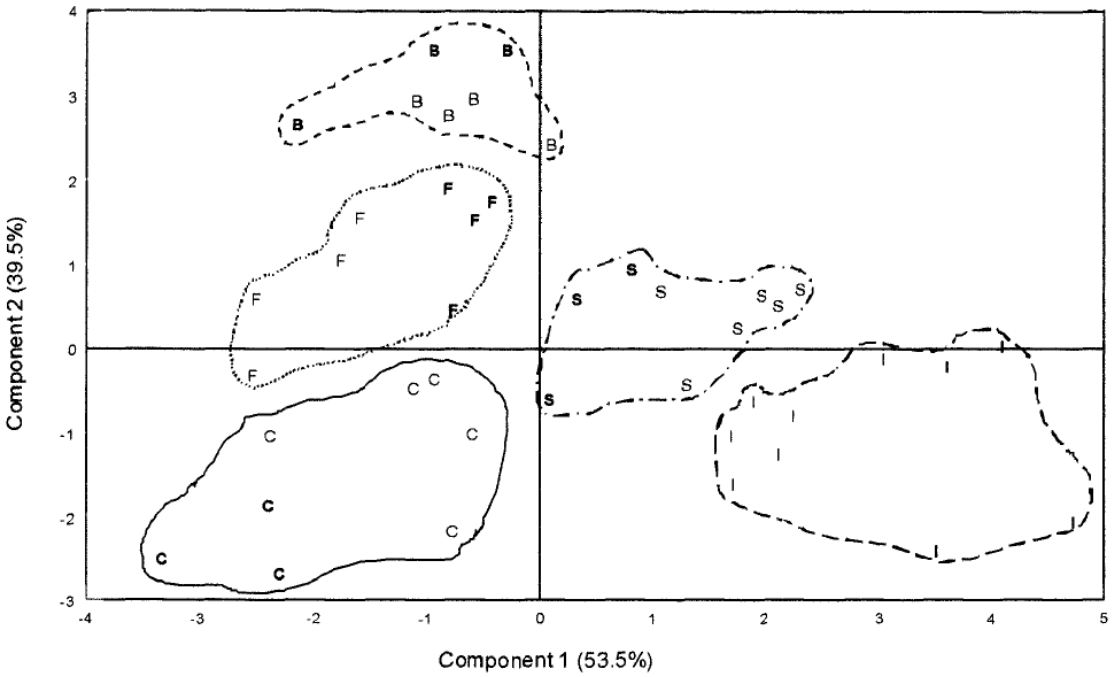


Figura 1.11 – PCA de dados de 42 amostras de suco puro de laranja Valência de Belize (B), Flórida (F), Espanha (S), Cuba (C) e Israel (I) [49].

O nariz eletrônico também foi utilizado para determinação do estágio de maturação da fruta e na determinação da durabilidade de sucos de mandarina (tangerina)[50]. Nas frutas, ocorre liberação de voláteis nas mudanças metabólicas, como no amadurecimento pós-colheita, na respiração, fermentação e na oxidação fenólica, processos que poderiam ser usados para identificações em instrumentos que se utilizem desse fator.

Apesar de o congelamento ser um procedimento para conservar melhor os alimentos, nas frutas isso pode causar danos que tornam os frutos impróprios para o consumo, por provocar alterações como manchas ou pontos na superfície e a formação de cristais de gelo branco no interior dos frutos, rompendo as células da

[50] Gómez, A. H.; Wang, J.; Hu, G.; Pereira, A. G. Discrimination of storage shelf-life for mandarim by electronic nose technique. *LWT-Food Sci. Technol.* **2007**, *40*, 681-689.

polpa congelada e criando um caminho para a saída do suco que resulta na desidratação. Os danos causados em laranjas congeladas podem variar a composição de voláteis, ocasionando a formação de limonina, responsável pelo gosto amargo e a redução no teor de açúcares totais. A precisa avaliação do grau do dano causado em laranjas pode ajudar os produtores a criar estratégias quando houver eventos de congelamento. Por ocorrer a liberação de voláteis nesses processos, um nariz eletrônico foi utilizado para classificar danos de congelamento em laranjas Valência (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck 'Valencia')[51].

Não apenas os frutos frescos e o seu suco são importantes na indústria de cítricos. Outras partes dos frutos, como as folhas, são importantes na indústria de chás e infusões. A indústria de chá requer uma boa qualidade das folhas para que não ocorra interferência na qualidade sensorial das infusões. A qualidade da matéria-prima nas folhas usadas como chás é devida principalmente aos produtos agrícolas, época correta de colheita, processo industrial adequado e condições de estocagem. Uma das folhas muito utilizadas para chás por suas propriedades são as folhas do limão verbena. Essas folhas apresentam propriedades digestivas e antiespasmódicas, que tornam o chá muito requisitado para aliviar o desconforto abdominal[52].

O nariz eletrônico foi utilizado para determinar a qualidade sensorial de infusões preparadas com folhas frescas e secas de limão verbena logo após a folha ser processada e depois de trinta dias de armazenamento. Esse estudo avaliou folhas secas tratadas e mostrou-se que houve alteração da qualidade depois de 30

---

[51] Tan, E. S.; Slaughter, D. C.; Thompson, J. F. Freeze damage detection in oranges using gas sensors. *Postharvest Biol. Tec.* **2005**, *35*, 177-182.

[52] Infante, R.; Rubio, P.; Contador, L.; Moreno, V. Effect of drying process on lemon verbena (*Lippia citrodora* Kunth) aroma and infusion sensory quality. *Int. J. Food Sci. Tech.* **2010**, *45*, 75-80.

dias, mesmo simulando as condições de umidade e temperatura que se utilizariam na indústria. A aplicação de altas temperaturas na desidratação das folhas também afeta a qualidade final do produto: a 60 ºC o número de consumidores satisfeitos diminuiu, pois, apesar de altas temperaturas acelerarem o tempo necessário de secagem da folha e tornarem-na estável, isso afeta a qualidade do produto final[52].

O Brasil, por ser um grande produtor de laranjas e, principalmente, por ser um grande exportador de produtos cítricos, precisa de um instrumento que seja versátil para detecção de frutas com a qualidade que o mercado exige. Existe uma grande exigência do mercado externo, porém a qualidade dos produtos consumidos, tanto externa quanto internamente, é fundamental e necessária para todos.

1.4 Mel

O mel é um alimento natural que apresenta grande importância econômica e nutricional. Além de ser muito utilizado como adoçante, também é muito indicado para fins terapêuticos e medicinais. Ele é composto basicamente de 75 % de açúcares, principalmente glicose e frutose, 20 % de água e o restante de nutrientes como vitaminas, sais minerais, enzimas, compostos orgânicos aromatizantes, aminoácidos e numerosos compostos voláteis, que, apesar de se apresentarem em menor quantidade, são os maiores responsáveis pelas propriedades nutricionais[53].

Dependendo de vários fatores, como o tipo de florada, espécie de abelha, origem geográfica, estação do ano, estocagem e o tipo de colheita, o mel pode

[53] Manyi-Loh, C.; Ndip, R.; Clarke, A. M. Volatile compounds in honey: a review on their involvement in aroma, botanical origin determination and potential biomedical activities. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 9514-9532.

apresentar propriedades e aromas diferentes. Esses vários fatores e propriedades fazem com que o preço de determinados méis seja mais alto no mercado, especialmente quando apresentam alguma propriedade medicinal ou são de origem botânica não mista. As diferentes origens florais podem diferenciar a composição do mel como o mel de *Medicago sativa* (alfafa), caracterizado pela alta quantidade de fenilacetaldeído, nonanal e 2-metoxifenol, o mel de *Melilotus albus*, caracterizado pela presença de 2-*H*-1-benzopiran-2-ona, e o mel de *Prosopis* spp., caracterizado principalmente pela presença de nonanal e octanal[54].

Os estudos relacionados com a composição, origem botânica ou geográfica podem ajudar a manter o padrão de qualidade dos produtos, evitar a rotulagem fraudulenta e ajudar na autenticidade, fatores importantes para a atividade apícola, inclusive para o Brasil, o 11º maior produtor mundial e o 5º maior exportador. Na Comunidade Europeia, a regulação da produção de mel é feita desde 2003 pelo Conselho Diretivo 2001/110/EC, cujas informações adicionais sobre a origem da florada e a origem geográfica do mel devem ser fornecidas ao consumidor. Para isso, muitos métodos têm sido testados para o fornecimento confiável desses dados. Para facilitar esse trabalho, procuraram-se métodos mais práticos, menos complexos e com curto tempo de análise, sendo muitos deles baseados principalmente no aroma e nos compostos orgânicos voláteis.

Dentre as floradas mais comuns das quais são obtidos os méis estão a flor de assa-peixe, flor de eucalipto, flor de cipó-uva e de laranjeira. A Figura 1.12 mostra algumas dessas floradas.

---

[54] Baroni, M. V.; Nores, M. L.; Díaz, M. D. P.; Chiabrando, G. A.; Fassano, J. P.; Costa, C.; Wunderlin, D. A. Determination of volatile organic compounds patterns characteristic of five unifloral honey by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry coupled to chemometrics. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 7235-7241.

Figura 1.12 – Flores de assa-peixe, eucalipto e cipó-uva das quais são obtidos os méis mais tradicionais[55].

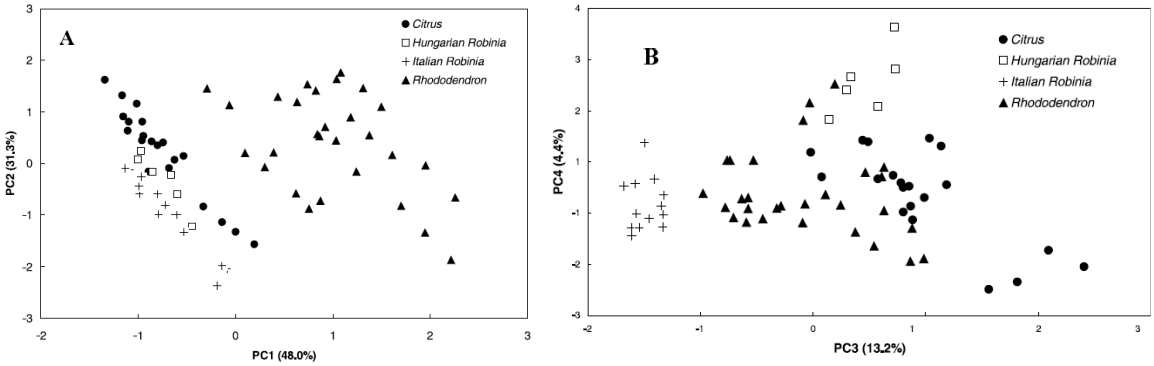
No intuito de verificar se o nariz eletrônico poderia ser utilizado para identificar origens botânicas e geográficas de alguns tipos de mel, Benedetti *et al.* [56] utilizaram amostras de mel de falsa-acácia (*Robinia pseudoacacia*) da Itália e da Hungria, mel de azaleia (*Rhododendron* spp.) e cítrico (*Citrus* spp.). Pelo PCA mostrado na Figura 1.13 (a), pode-se verificar que os dois primeiros componentes principais separaram o mel de azaleia dos outros três tipos. Na Figura 1.13 (b), pode-se notar que houve separação do mel de cítrico (à direita), da falsa-acácia da Hungria (na parte superior central) e do mel da Itália (embaixo à esquerda)[56]. Outro tipo de nariz eletrônico baseado em espectroscopia de massa também foi usado no controle da autenticidade da origem botânica de méis uniflorais[57], como o mel de acácia, castanha, dente-de-leão, tília, couve e abeto. Nesse tipo de sistema, cada razão massa-carga age como sensor detectando íons e fragmentos moleculares, que permite que algumas informações químicas possam ser derivadas das variáveis (*m/z*) relevantes para a discriminação.

---

[55] http://pt.treknature.com/gallery/South_America/Brazil/photo174989.htm (acessado em 09/04/2012)
http://emporioalecrim.blogspot.com.br/2011/07/beneficios-e-usos-eucalipto.html (acessado em 09/04/2012)
http://www.meldosol.com.br/mel_floradas.htm (acessado em 09/04/2012)

[56] Benedetti, S.; Mannino, S.; Sabatini, A. G.; Marcazzan, G. L. Electronic nose and neural network use for the classification of honey. *Apidologie* **2004**, *35*, 397-402.

[57] Ampuero, S.; Bogdanov, S.; Bosset, J. O. Classification of unifloral honeys with an MS-based electronic nose using different sampling modes: SHS, SPME and INDEX. *Eur. Food Res. Technol.* **2004**, *218*, 198-207.



(a) (b)

Figura 1.13 – PCAs obtidos com medidas para discriminar amostras de méis de diferentes origens geográficas e botânicas[56].

Em um trabalho publicado por Čačić *et al.* [58] relacionado ao mel, utilizando-se análises obtidas com nariz eletrônico, mostrou-se que amostras de mel de mesma origem botânica mas com diferentes origens geográficas tendem a se agrupar no espaço. Foram utilizadas amostras de mel de falsa-acácia e de castanha (*Castanea sativa* Mill.), sendo originárias de regiões diferentes da Croácia.

Normalmente, os trabalhos realizados para análise de mel são feitos para determinação da sua origem geográfica ou botânica. Esses dois fatores podem garantir a utilização de determinado mel para fins medicinais. Já é conhecido que o mel tem ação antimicrobiana, antisséptica, antibacteriana, atua como expectorante, fortificante, combate a tosse e, sendo rico em vitamina C, previne algumas doenças.

O mel está sendo considerado um novo antioxidante, e pode auxiliar na prevenção de doenças crônicas como diabetes mellitus, hipertensão, aterosclerose, câncer e doença de Alzheimer. O mel poderia melhorar o estresse oxidativo (desequilíbrio entre oxidantes e antioxidantes) no trato gastrointestinal, no fígado,

[58] Čačić, F.; Primorac, L.; Kenjerić, D.; Benedetti, S.; Mandić, M. L. Application of electronic nose in honey geographical origin characterisation. *Cent. Eur. Agr*. **2009**, *10*, 19-26.

pâncreas, rim e órgãos reprodutores, ficando os indivíduos menos propensos às doenças crônicas[59].

A adulteração de mel ocorre muito frequentemente, e compromete não só a qualidade do produto, lesando consumidores, mas também sua ação para determinados fins, pois é a composição que determina sua propriedade. Normalmente a adulteração ocorre por adição do caldo de cana-de-açúcar, adição de açúcares, como glicose ou xarope de sacarose e melado[60], e essas adulterações são difíceis de serem detectadas e comprovadas, pois as avaliações laboratoriais não são eficazes para essas determinações.

A combinação de vários métodos poderia ser uma solução para uma fácil e rápida detecção de adulterantes no mel, como mostrado em um trabalho realizado por Zakaria *et al.* [61] em que um nariz eletrônico foi utilizado juntamente com uma língua eletrônica para classificação de méis de diferentes origens florais e a detecção de adulteração. Para esse estudo, foram utilizados dezoito tipos de amostras, dentre os quais amostras de mel monoflorais como de coco (H-4), carambola (H-5), borragem (H-9), kamahi (H-8), flor selvagem (H-10), além de amostras de mel polifloral da Malásia de quatro marcas diferentes (T-1, T-2, T-3 e T-4), de xarope de açúcar (S-1 e S-2) que funcionam como adulterantes e de mel polifloral adulterado (M-1 e M-2). Nas medidas realizadas com nariz eletrônico, os

---

[59] Erejuwa, O. O.; Sulaiman, S. A.; Ab Wahab, M. S. Honey: a novel antioxidant. *Molecules* **2012**, *17*, 4400-4423.

[60] Souza-Kruliski, C. R.; Ducatti, C.; Filho, W. G. V.; Orsi, R. O.; Silva, E. T. Estudo de adulteração em méis brasileiros através de razão isotópica do carbono. *Cienc. Agrotec.* **2010**, *34*, 434-439.

[61] Zakaria, A.; Md Shakaff, A. Y.; Masnan, M. J.; Ahmad, M. N.; Adom, A. H.; Jaafar, M. N.; Ghani, S. A.; Abdullah, A. H.; Aziz, A. H. A.; Kamarudin, L. M.; Subari, N.; Fikri, N. A. A biomimetic sensor for the classification of honeys of different floral origin and the detection of adulteration. *Sensors* **2011**, *11*, 7799-7822.

dados foram tratados utilizando-se PCA e LDA (Análise Discriminante Linear), constatando-se que o LDA forneceu uma separação mais precisa.

Pelo PCA e LDA construídos com as medidas realizadas com méis monoflorais e xarope de açúcar (adulterante) mostrados na Figura 1.14 (a), pode-se observar que houve uma separação entre algumas amostras de mel, como o H-1, o H-2, o H-5 e o H-6, ocorrendo uma sobreposição dos méis H-3 e H-4. Já as amostras do adulterante se separaram entre si e de todas as amostras de mel. Com os dados tratados com LDA, podemos notar pela Figura 1.14 (b) que todas as amostras de méis e dos adulterantes foram separadas. Ou seja, o nariz conseguiu diferenciar os méis de um adulterante de xarope de açúcar.

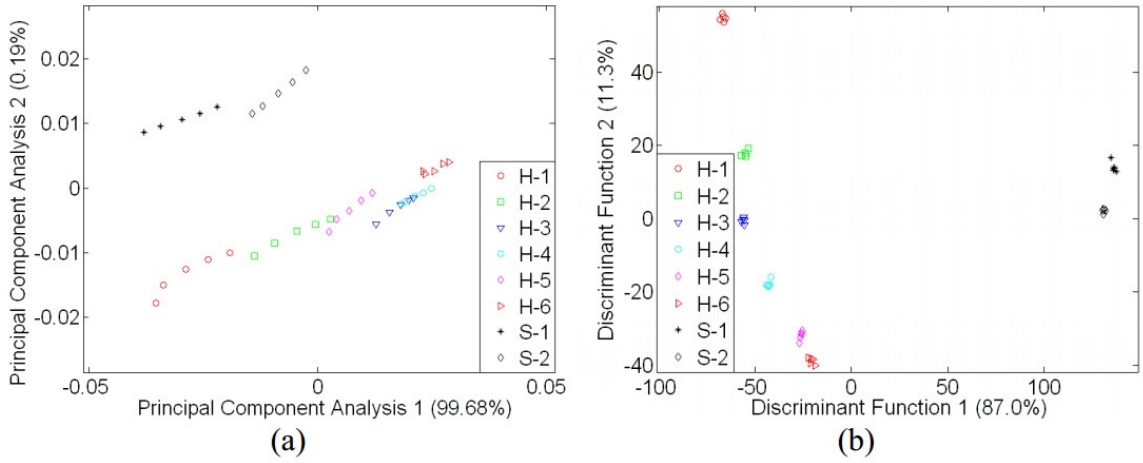


Figura 1.14 – PCA e LDA obtidos de medidas realizadas com amostras de méis monoflorais e adulterantes (xarope de açúcar)[61].

Na Figura 1.15, o PCA e o LDA construídos são relativos às medidas realizadas com quatro marcas diferentes do mel polifloral Tualang, com o xarope de açúcar e com os dois méis poliflorais adulterados com esse xarope. O PCA

diferenciou alguns tipos de méis poliflorais, separou dos dois tipos de méis adulterados (M-1 e M-2) e dos adulterantes (S-1 e S-2).

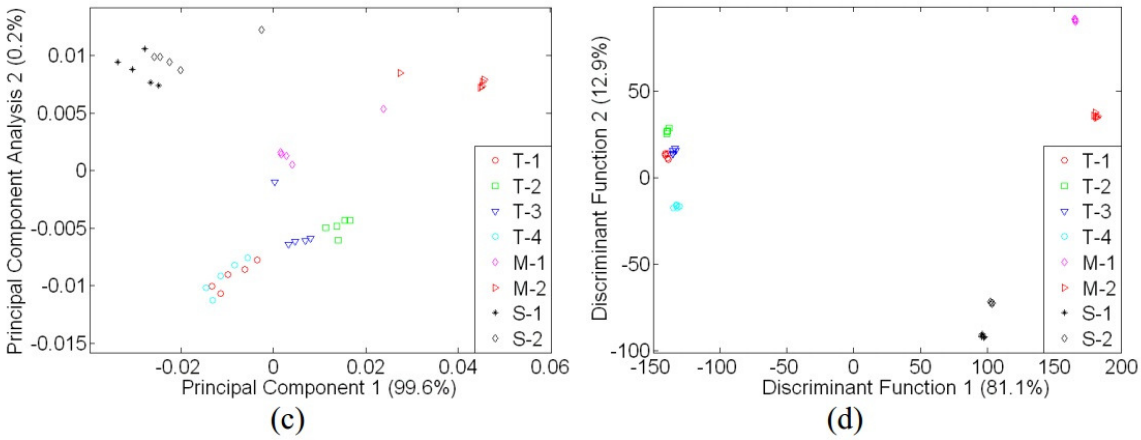


Figura 1.15 – PCA e LDA obtidos de medidas realizadas com amostras de méis poliflorais, adulterantes (xarope de açúcar) e méis poliflorais adulterados[61].

A Figura 1.16 mostra o PCA e o LDA construídos para medidas realizadas com nariz eletrônico com amostras de quatro diferentes méis da Nova Zelândia (H-7, H-8, H-9 e H-10) e dos dois adulterantes de xarope de açúcar (S-1 e S-2). Pode-se notar pelo PCA (e) que as amostras de méis da Nova Zelândia não se separaram totalmente entre si, sobrepondo-se, e as amostras do adulterante, além de se mostrarem distantes uma das outras, se distanciaram também das amostras de méis. Pelo LDA (f), podemos notar que houve separação total entre os méis, que se agruparam perfeitamente e entre os xaropes, ficando distantes das amostras de mel.

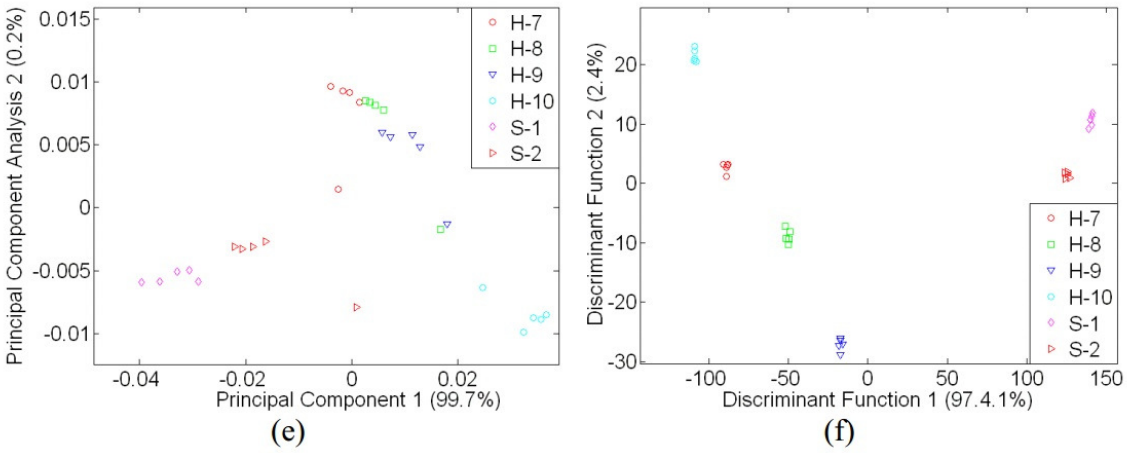


Figura 1.16 – PCA e LDA obtidos de medidas realizadas com amostras de méis originários da Nova Zelândia e adulterantes (xarope de açúcar)[61].

Em todos os casos, pode-se notar que os xaropes de açúcar se separaram das outras amostras de méis, independentemente da origem geográfica e da origem floral. Quando ocorreu a adulteração do mel, o nariz também conseguiu diferenciar o mel adulterado do mel puro.

Nesse mesmo estudo verificou-se que os resultados obtidos com nariz eletrônico foram mais efetivos que os resultados obtidos utilizando-se as mesmas amostras com a língua eletrônica. A Figura 1.17 mostra o mapa global do PCA (a) e do LDA (b) obtidos com o nariz eletrônico.

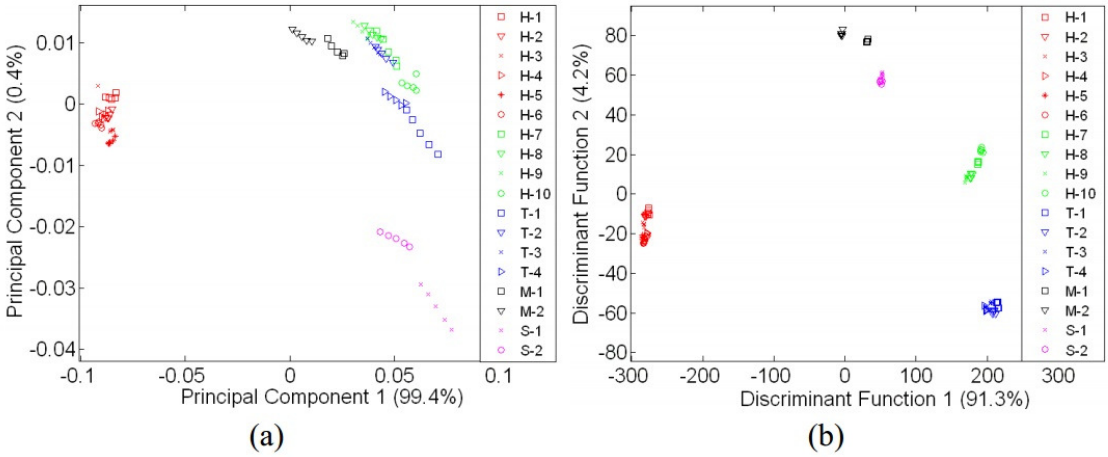


Figura 1.17 – Mapa global com os resultados obtidos com o nariz eletrônico[61].

Na Figura 1.18 vemos o PCA (a) e o LDA (b) construídos com os resultados obtidos com a língua eletrônica. Nos obtidos com o nariz, podemos observar menos sobreposições de resultados do que com a língua, além do maior agrupamento dos componentes.

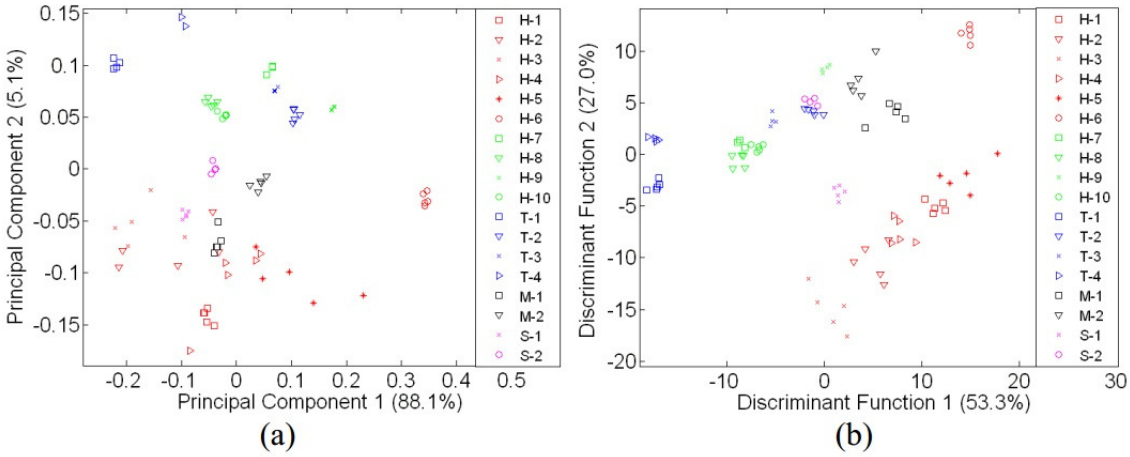


Figura 1.18 – PCA e LDA construídos com medidas obtidas com língua eletrônica[61].

A língua eletrônica é um equipamento utilizado principalmente para análise de bebidas; no caso da análise de mel, os resultados obtidos com o nariz eletrônico mostraram-se mais eficientes se comparados com os resultados obtidos com a língua eletrônica. O nariz é mais versátil à medida que pode ser usado para análise de alimentos em qualquer estado físico.

1.5 Considerações finais

Para garantir a qualidade de alimentos e bebidas, processados ou não, o que se tem buscado é um instrumento que seja mais prático e econômico, que possa garantir vários aspectos relacionados com a segurança e autenticidade. O nariz eletrônico se tem mostrado muito eficiente para essas especificações, com um custo mais baixo e de forma muito mais prática, como um instrumento portátil e de rápida análise.

O desenvolvimento de um nariz eletrônico para determinados fins pode significar um aproveitamento melhor dos alimentos, evitando-se o desperdício e garantindo os valores nutricionais, pois com ele pode-se fazer um planejamento do tempo e do tipo de armazenamento de frutas e grãos, por exemplo.

O nariz eletrônico, sendo capaz de distinguir produtos adulterados, torna-se um instrumento importante, pois também conseguiu distinguir o adulterante no mel, além de identificar o grau de danos causados em laranjas congeladas, o que pode alterar o sabor e comprometer todo um mercado.

O desenvolvimento de estudos relacionados com nariz eletrônico acoplado ou não a outros instrumentos pode ser muito promissor, à medida que este pode ser

usado em várias aplicações muito importantes para melhorar a qualidade de vida. Pode até ser, também, aplicado em diagnóstico de doenças consideradas muito graves, em que muitas vezes os exames realizados para a detecção são demorados, incômodos e invasivos.

2

OBJETIVOS

Este trabalho tem como principais objetivos:

- Síntese e caracterização, por UV-VIS, IR, RMN de ^{1}H e SEC, de um polímero derivado de poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV), mostrado na Figura 2.1, contendo unidades de fluoreno, vinileno e fenileno alternadas. O polímero também possui substituintes (alquila e alcóxi) para garantir a solubilidade e, assim, a sua potencial aplicação em dispositivos que necessitam de deposição do polímero na forma de filme fino;
- Confecção de sensores de gás poliméricos e desenvolvimento de um nariz eletrônico completo, incluindo os eletrodos, sensores, sistema de aquisição de dados e interfaceamento com um microcomputador.
- Estudo das influências de parâmetros físicos no desempenho do nariz eletrônico. Os parâmetros estudados foram: frequência da corrente alternada aplicada nos sensores, forma de onda dessa corrente (senoidal, quadrada e triangular), distanciamento entre os dígitos nos eletrodos, temperatura da amostra e fluxo do gás de arraste. Aplicação de narizes eletrônicos na área

de alimentos, mais especificamente, para identificação de méis de abelha de floradas diferentes e para a detecção de fungos em laranjas pós-colheita.

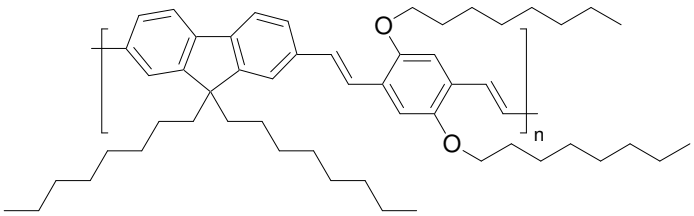


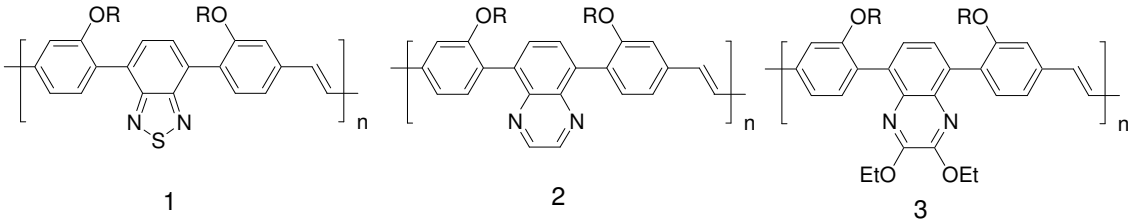
Figura 2.1 – Fórmula estrutural do polímero alvo.

3

PARTE SINTÉTICA

3.1 Preparações dos polímeros

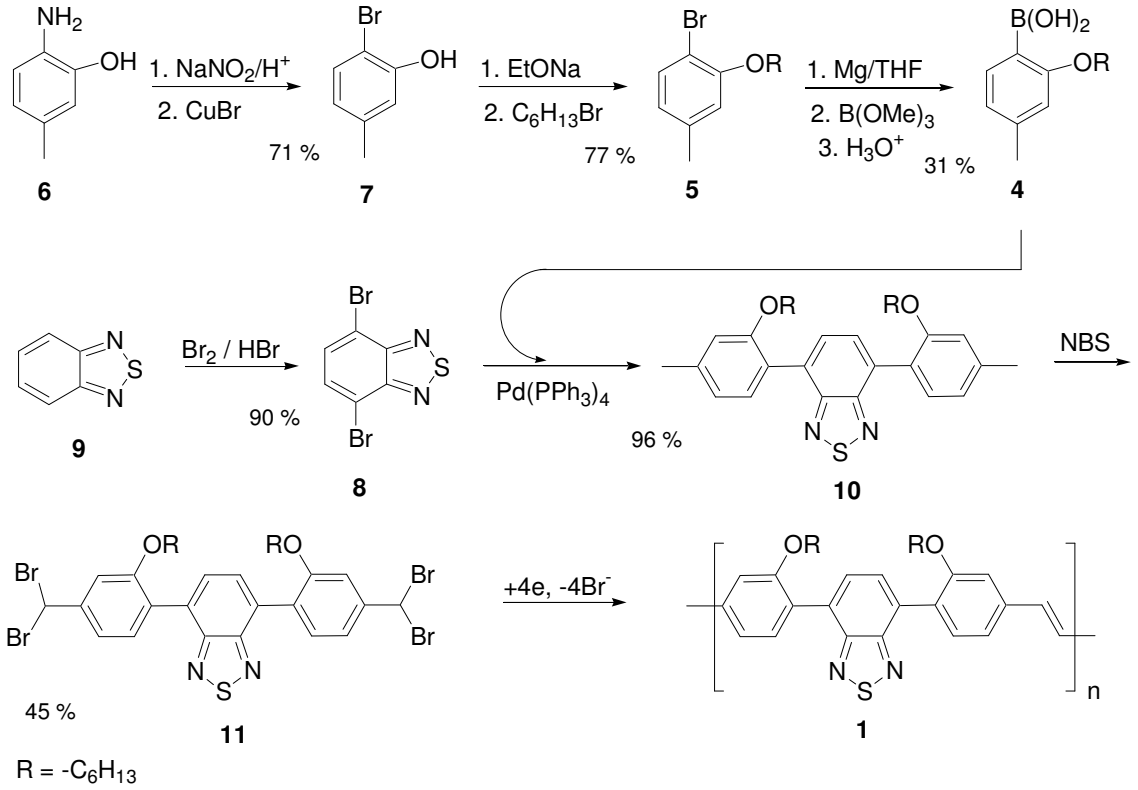
Inicialmente, três polímeros (**1**, **2** e **3**) foram propostos para *síntese*, *conforme* mostrados na Figura 3.1. Esses polímeros são estruturalmente derivados de PPV (poli-*p*-fenilenovinileno), contendo unidades heterocíclicas de 2,1,3-benzotiadiazol ou quinoxalina, juntamente com unidades dialcoxiladas que garantem a solubilidade dos polímeros, condição necessária para serem utilizados na preparação de filmes aplicados em dispositivos eletrônicos.



R = $-C_6H_{13}$

Figura 3.1 – Polímeros inicialmente propostos para síntese.

A rota sintética proposta para a preparação do polímero **1** está ilustrada no Esquema 3.1.



Esquema 3.1 – Rota para a preparação do polímero **1**.

A primeira etapa da preparação do polímero consistiu na síntese do ácido borônico (**4**). A obtenção do 1-bromo-2-hexiloxi-4-metilbenzeno (**5**) envolveu a diazotação de 2-amino-5-metilfenol (**6**), sua posterior conversão em 2-bromo-5-metilfenol (**7**), seguido de reação de Williamson, que consiste na síntese de éteres via reação S_N2 com base e o agente alquilante desejado, nesse caso etóxido de sódio e 1-bromohexano, respectivamente. O ácido 2-hexiloxi-4-metilfenilborônico (**4**) foi obtido pela reação do reagente de Grignard do haleto **5** com trimetilborato.

Na segunda etapa, preparou-se – por meio de uma reação de substituição eletrofílica aromática, empregando Br_2 – 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**8**) a partir

de 2,1,3-benzotiadiazol (**9**) comercial. O produto **10** foi obtido por uma reação de acoplamento de Suzuki[1], com uso de dois equivalentes do ácido borônico **4** e de um equivalente do dihaleto **8**. A reação de acoplamento de Suzuki é uma reação catalisada por paládio(0), envolvendo um ácido ou éster borônico e um haleto de arila para formar ligações Ar – Ar. Essa reação envolve três etapas, sendo a primeira correspondente à adição oxidativa do haleto de arila (Ar-X) ou vinila ao catalisador de Pd(0); a segunda, à transmetalação do ácido arilborônico (Ar'-$B(OH)_2$), e a terceira, à eliminação redutiva. A etapa seguinte ao acoplamento foi a tetrabromação do produto **10** por *N*-bromossuccinimida (NBS), uma reação de substituição radicalar seletiva, evitando-se a bromação do anel.

Para a preparação do polímero **1**, foi feito um ensaio de voltametria cíclica do precursor polimérico **11** com a finalidade de determinar o potencial de redução a ser utilizado na eletrólise preparativa do polímero **1**, sendo a onda catódica mais negativa observada em –1,80 V *vs.* Ag/AgBr, conforme ilustrado no voltamograma da Figura 3.2.

[1] Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.

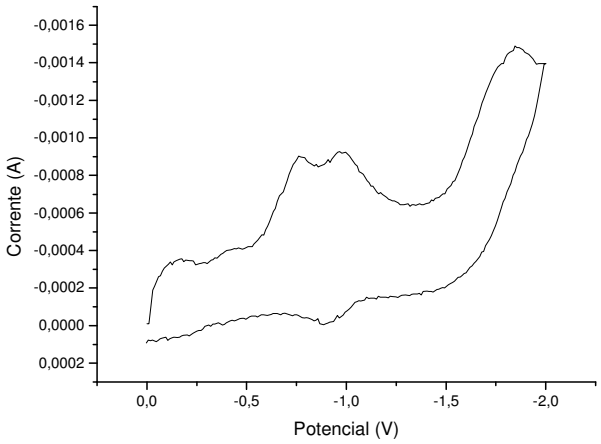
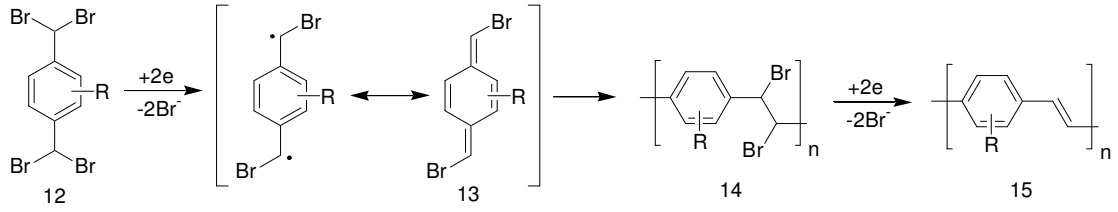


Figura 3.2 – Voltamograma cíclico do precursor **11**.

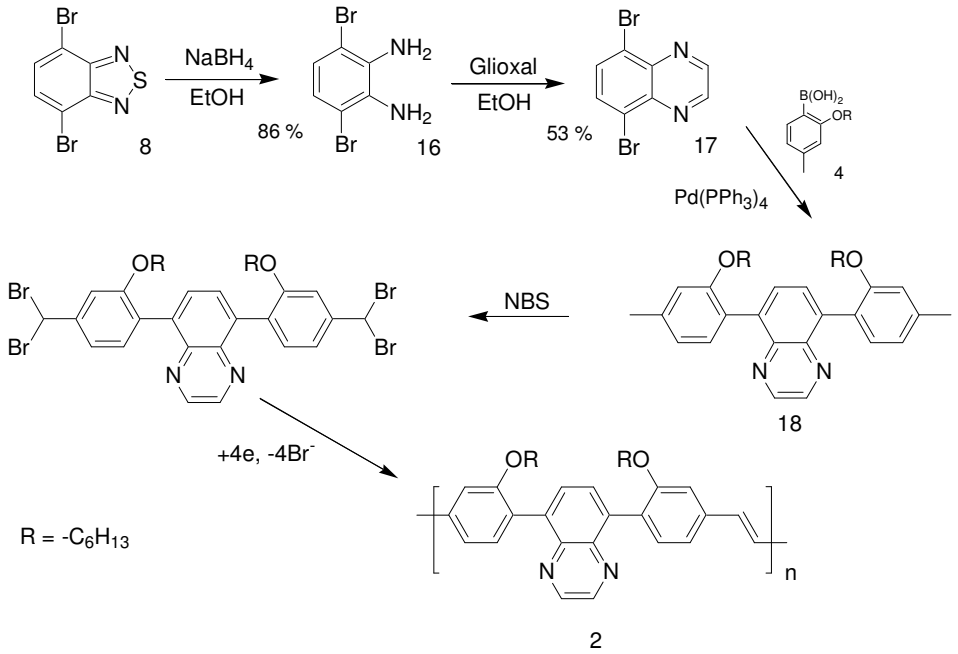
Na etapa de preparação do polímero **1** pela via eletroquímica[2], não se formou o produto desejado. Houve formação de uma mistura complexa de produtos, difícil de ser caracterizada. O Esquema 3.2 apresenta os intermediários formados nesse tipo de polimerização eletroquímica, ilustrado para o representante mais simples da família dos PPVs. Assim, o precursor tetrabromado (**12**) é inicialmente reduzido, formando um intermediário tipo-quinodimetano (**13**) que polimeriza e resulta no polímero ainda não conjugado (**14**). Numa segunda redução catódica, ocorrem a eliminação de dois brometos e a formação do PPV final (**15**). Como a preparação do polímero **1** pela rota eletroquímica envolve um terfenilo, um composto com estrutura maior e mais complexa, a formação do intermediário equivalente ao **13** pode ter sido impedida, pois envolveria a perda temporária da aromaticidade de três anéis aromáticos, energeticamente muito desfavorável.

[2] Utley, J. H. P.; Gruber, J. Electrochemical synthesis of poly(*p*-xylylenes) (PPXs) and poly(*p*-phenylene vinylenes) (PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1613-1624.



Esquema 3.2 – Rota eletroquímica para síntese de PPVs.

A rota sintética proposta para o polímero **2** foi similar à do polímero **1** e é mostrada no Esquema 3.3.

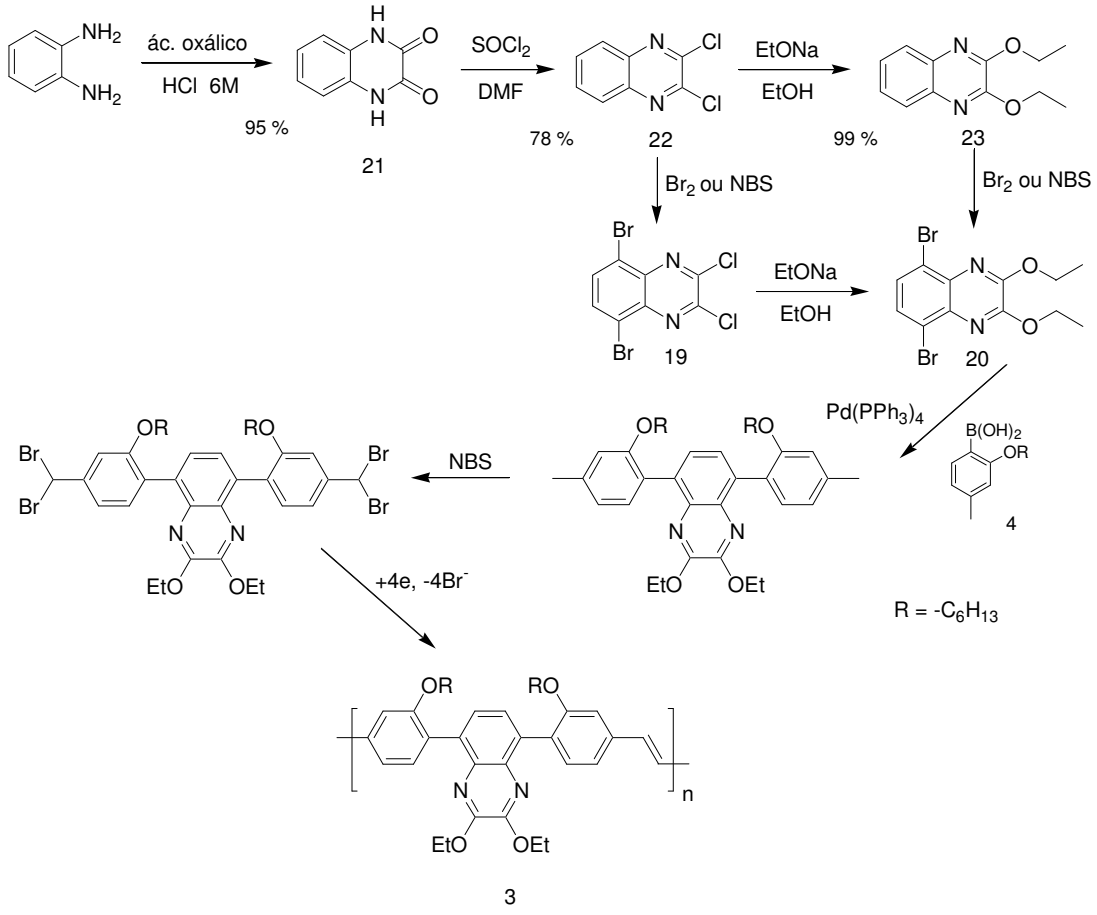


Esquema 3.3 – Rota sintética para preparação do polímero **2**.

A preparação de 1,2-diamino-3,6-dibromobenzeno (**16**) foi feita pela redução do composto **8**, utilizando-se $NaBH_4$. A reação de **16** com glioxal conduziu à formação de 5,8-dibromoquinoxalina (**17**).

A proposta inicial era obter o produto **18** da mesma forma que o produto **10**, ou seja, por meio de um acoplamento de Suzuki. No entanto, o produto **18** foi obtido ao lado de vários subprodutos, e não foi possível separá-lo da mistura mesmo após várias tentativas de purificação. Devido a esse fato, não se deu continuidade à preparação do polímero **2**.

Já com relação à preparação do polímero **3**, tentou-se seguir a mesma rota de síntese dos polímeros **1** e **2**, utilizando-se ácido borônico (**4**) em uma reação de Suzuki (Esquema 3.4).



Esquema 3.4 – Rota sintética para preparação do polímero **3**.

Seguiu-se a preparação do polímero com a obtenção do produto **21**, reagindo-se *o*-fenilenodiamina com ácido oxálico. A dificuldade surgiu na síntese dos produtos **19** e **20**. A proposta para se chegar ao terfenilo de quinoxalina era partir da lactama (**21**) e, por meio de cloreto de tionila, preparar o 2,3-dicloroquinoxalina (**22**). Em seguida o 2,3-dietoxiquinoxalina (**23**) seria obtido por meio de uma reação de Williamson, ou seja, a obtenção de um éter por meio de uma reação de substituição do halogênio do haleto orgânico por etóxido de sódio, que seria então bromado conduzindo ao 2,3-dietoxi-5,8-dibromoquinoxalina (**20**). Porém, como a bromação do composto **23** não forneceu o produto desejado, fez-se uma tentativa para a bromação do composto **22** com bromo. Tentou-se bromar os compostos **22** e **23**, tanto com bromo em ácido bromídrico quanto com NBS, porém nenhum deles resultou nos produtos esperados, ou seja, a bromação ou não ocorreu, ou ocorreu em posições diferentes no anel. Com isso, não se deu prosseguimento à síntese do polímero **3**, e pelas dificuldades encontradas na obtenção de alguns precursores para síntese do polímero **2** e pela formação não adequada do polímero **1** foi proposta uma nova rota para preparação de um outro polímero (**24**, Figura 3.3).

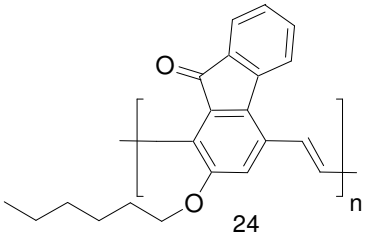
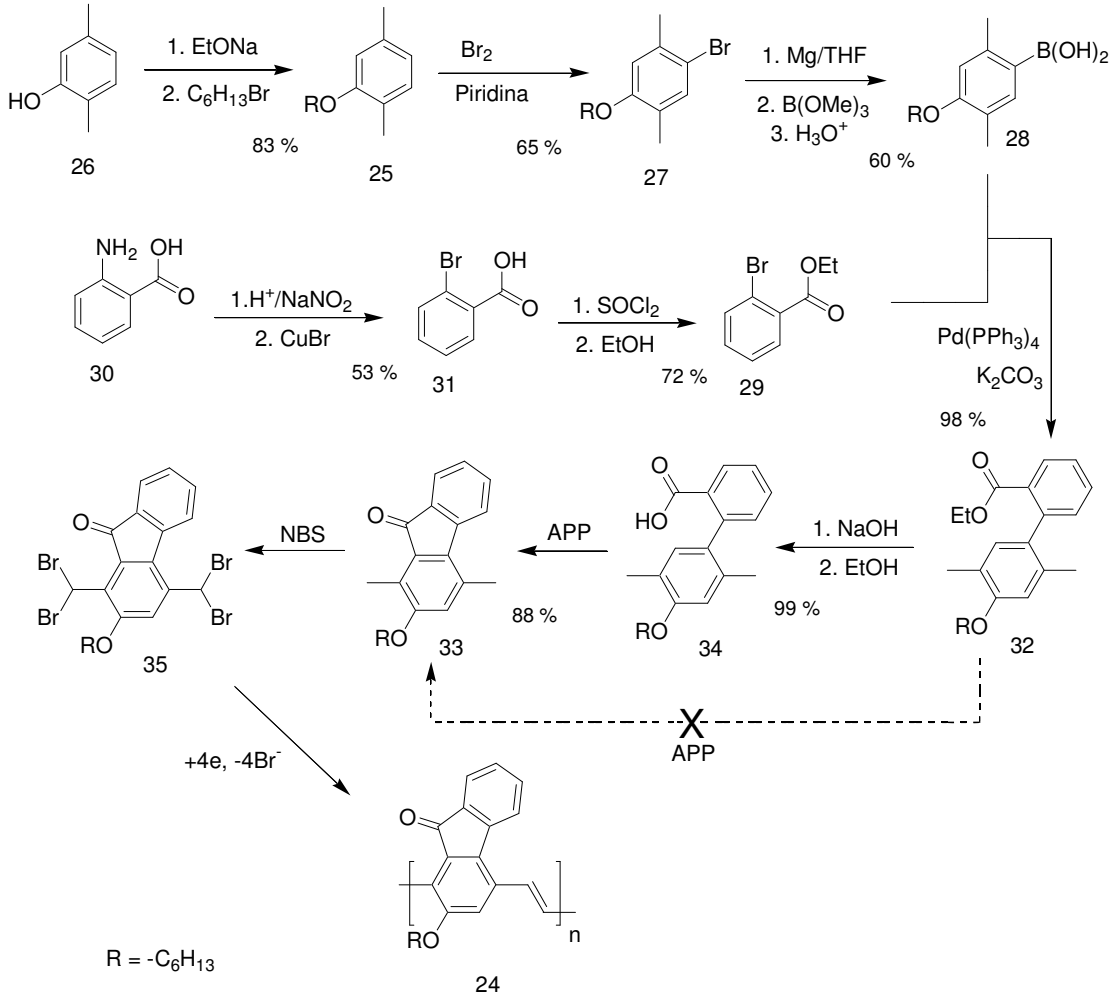


Figura 3.3 – Polímero **24**.

O Esquema 3.5 apresenta a nova rota sintética proposta para o novo polímero, que segue aproximadamente a proposta para os polímeros anteriores com algumas modificações.



Esquema 3.5 – Rota sintética proposta para o polímero **24** e os precursores obtidos.

A rota sintética iniciou-se pela preparação do 2,5-dimetil-*n*-hexiloxibenzeno (**25**), que ocorreu pela desprotonação de 2,5-dimetilfenol (**26**) com etóxido de sódio e subsequente reação de substituição nucleofílica com brometo de *n*-hexila (reação de Williamson). Já o 2,5-dimetil-4-bromo-*n*-hexiloxibenzeno (**27**) foi obtido de 2,5-dimetil-*n*-hexiloxibenzeno (**25**) e bromo por uma substituição eletrofílica. Obtendo-se o brometo de arila (**27**), o passo seguinte foi a obtenção do ácido borônico (**28**) pelo mesmo procedimento usado para obter o composto **4**, ou seja, formando o reagente

de Grignard do brometo correspondente, adicionando-se trimetilborato, ocorrendo em seguida a hidrólise com ácido clorídrico.

Numa segunda etapa – cujo objetivo foi a preparação de *o*-bromobenzoato de etila (**29**) –, ácido antranílico (**30**), por meio de uma reação de Sandmeyer[3], em que um sal de arenodiazônio reagiu com brometo cuproso, forneceu ácido *o*-bromobenzoico (**31**). O composto **29** foi obtido, inicialmente, pela formação do cloreto de ácido correspondente, por meio da reação de cloreto de tionila com o ácido *o*-bromobenzoico, envolvendo adição-eliminação nucleofílica pelo íon cloreto, ocorrendo, em seguida, a substituição do grupo –OH por um grupo –Cl. O cloreto de acila formado reagiu com etanol, levando ao éster (**29**) esperado. Com os compostos **28** e **29** obteve-se o produto **32** por meio da reação de acoplamento de Suzuki, o mesmo método utilizado para a obtenção do produto **10**, empregando-se catalisador de paládio (0) e base.

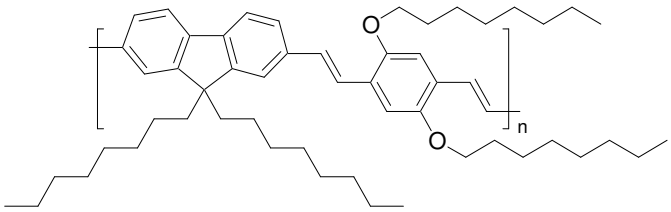
Depois de obter o produto **32**, o objetivo era de se chegar ao produto **33** pela reação de ciclização direta por meio de ácido polifosfórico (APP), para a formação da fluorenona **33**. Porém, várias tentativas para a obtenção da fluorenona a partir do éster foram feitas e nenhuma deu resultado satisfatório. Uma pesquisa bibliográfica revelou que a obtenção da fluorenona seria possível alterando-se a rota, iniciando-se pela preparação do ácido carboxílico correspondente (**34**) por meio da hidrólise do éster[4], para posteriormente ciclizá-lo e preparar a fluorenona (**33**). A hidrólise do éster foi promovida por base em meio aquoso, e a ciclização do ácido foi feita utilizando-se APP, que pode funcionar como um ácido de Lewis ou como um ácido prótico.

---

[3] Hodgson, H. H. The Sandmeyer reaction. *Chem. Rev.* **1947**, *40*, 251-277.
[4] Walker, G. N. Synthesis of the 3',4'-dimethoxyphenylindanones and tetralones. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3387-3390.

A formação dos polímeros de PPVs depende da formação de intermediários tipo-quinodimetanos. Os polímeros **1**, **2** e **3** são formados por monômeros grandes (terfenilos), que poderiam dificultar a formação do intermediário tipo-quinodimetano necessário para ocorrer a eletrólise desejada. Isso porque três anéis aromáticos teriam que perder a sua aromaticidade para gerar a espécie mencionada. Já o novo polímero escolhido (**24**) refere-se a um monômero que polimeriza envolvendo apenas um anel benzênico, o que poderia facilitar a formação do intermediário tipo-quinodimetano e, consequentemente, a formação do polímero. O composto **35** foi preparado pelo mesmo procedimento pelo qual se obteve o composto **11**, e o polímero **24** seria preparado pela rota eletroquímica. Porém, devido a dificuldades encontradas na purificação do composto **35**, não foi viável a continuação da preparação do polímero por via eletroquímica, pois pode ter havido também a formação de subprodutos da bromação como, por exemplo, os compostos mono e dibromados.

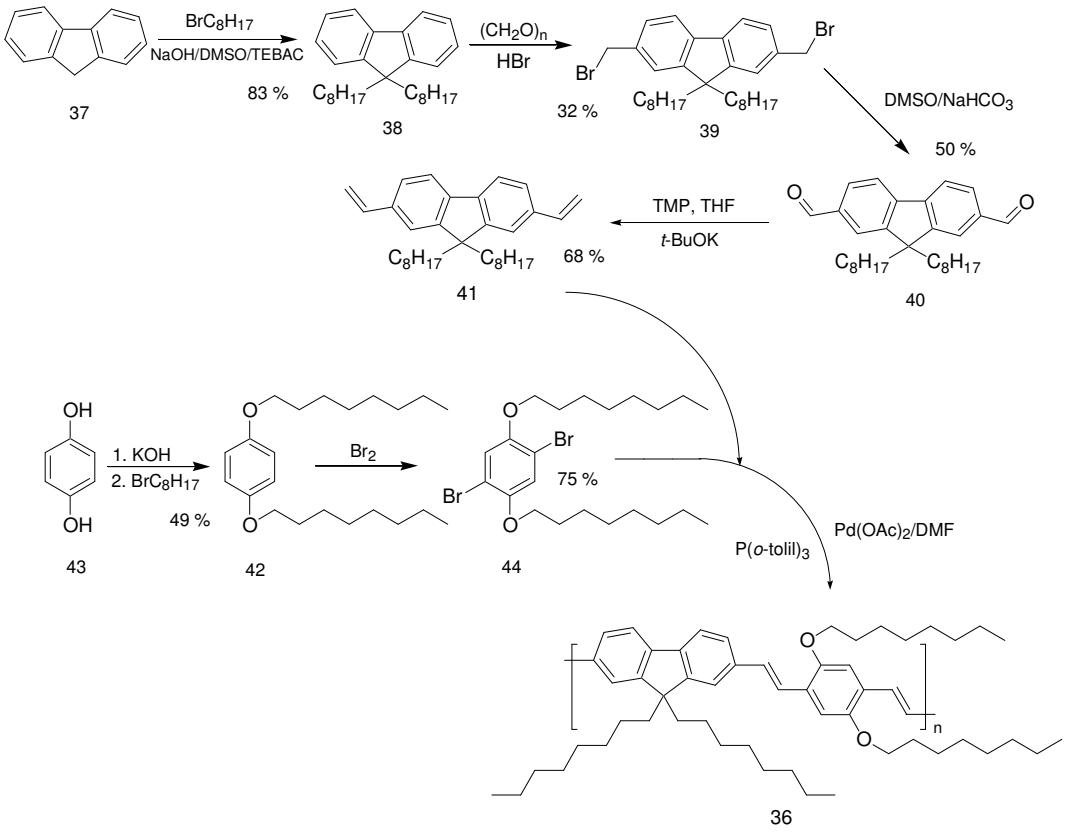
Optou-se por preparar um novo polímero (**36**, Figura 3.4) também da família dos PPVs, contendo uma unidade de fluoreno e uma unidade aromática dialcoxilada.



36

Figura 3.4 – Novo polímero (**36**) proposto para síntese.

A rota sintética proposta para a preparação desse novo polímero está ilustrada no Esquema 3.6, em que a etapa de polimerização foi feita via reação de acoplamento de Heck[5].



Esquema 3.6 – Rota sintética proposta para a preparação do novo polímero.

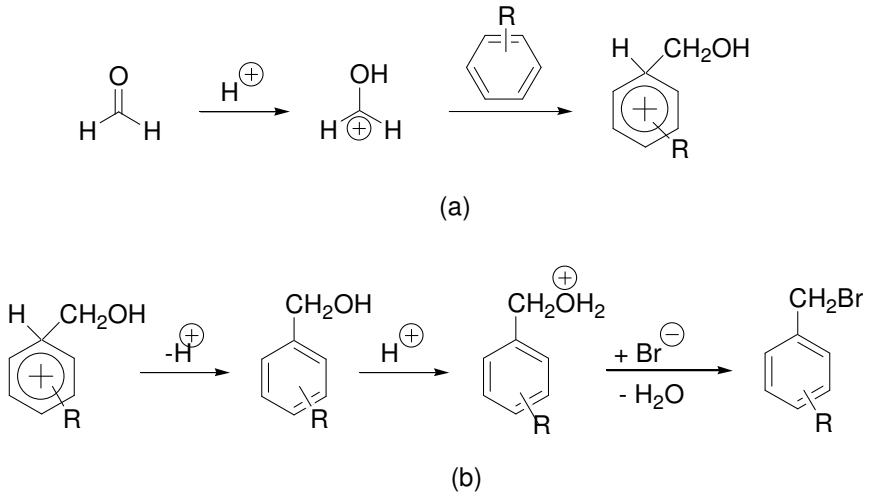
A preparação do polímero escolhido já foi descrita por Xiaotun *et al.*[6], com o nome de F8B8-PPV (poli(9,9-dioctilfluoreno-2,5-dioctiloxifenilenovinileno), porém, neste trabalho foi proposta uma rota de preparação, utilizando-se compostos diferentes.

---

[5] Liu, Y.; Lahti, P. M.; La, F. Synthesis of a regiospecific, soluble poly(2-alkoxy-1,4-phenylenevinylene). *Polymer* **1998**, *39*, 5241-5244.

[6] Xiaotun, Y.; Peter, L. V. S.; Feng, L.; Haibing, D.; Cheng, Y.; Jian hua, X. Synthesis and properties of fluorescent conjugated oligomers for chemosensing application. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2008**, *100*, 012024.

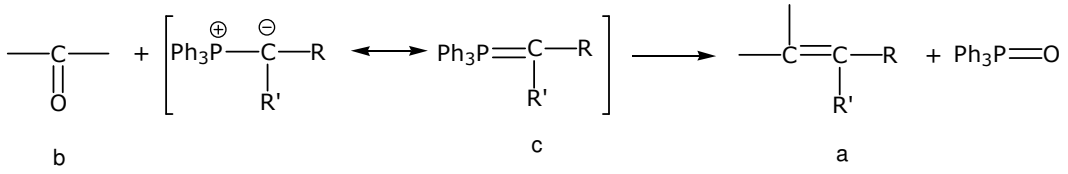
Seguindo-se a rota proposta mostrada no Esquema 3.6, partiu-se de fluoreno **37** para preparar o produto **38**, utilizando-se *n*-bromooctano, por meio de uma reação de catálise por transferência de fase, utilizando-se TEBAC (cloreto de benziltrietilamônio), que funcionou como catalisador transferindo as espécies carregadas de um meio para outro. A obtenção do composto bromometilado de fluoreno (2,7-bis-(bromometil)-9,9-di-*n*-octil-fluoreno) (**39**) se deu pela reação com formaldeído que consiste numa substituição eletrofílica aromática, culminando na introdução de grupos CH_2OH nas cadeias aromáticas, conforme mostrado no Esquema 3.7 (a). Numa segunda etapa, ocorre a protonação do oxigênio pelo ácido, e as subsequentes saída de água e entrada do brometo, formando o produto desejado, ilustrado na representação geral do Esquema 3.7 (b).



Esquema 3.7 – Mecanismo geral para a reação de bromometilação.

Na preparação do dialdeído (2,7-diformil-9,9-di-*n*-octil-fluoreno) (**40**), utilizou-se DMSO como agente oxidante numa reação de substituição nucleofílica na presença de $NaHCO_3$. O composto vinilênico (**41**) foi obtido na presença de THF anidro com *t*-butóxido de potássio como base forte e brometo de metil-trifenilfosfônio

(TMP) como reagente nucleofílico, que ataca o carbono carbonílico, formando o sal de fosfônio correspondente. Esse produto foi obtido por meio de uma reação de Wittig (Esquema 3.8), que consiste na síntese de uma olefina (**a**) por meio da reação de um composto carbonílico (**b**), aldeído ou cetona, com uma ilida de fósforo (**c**).

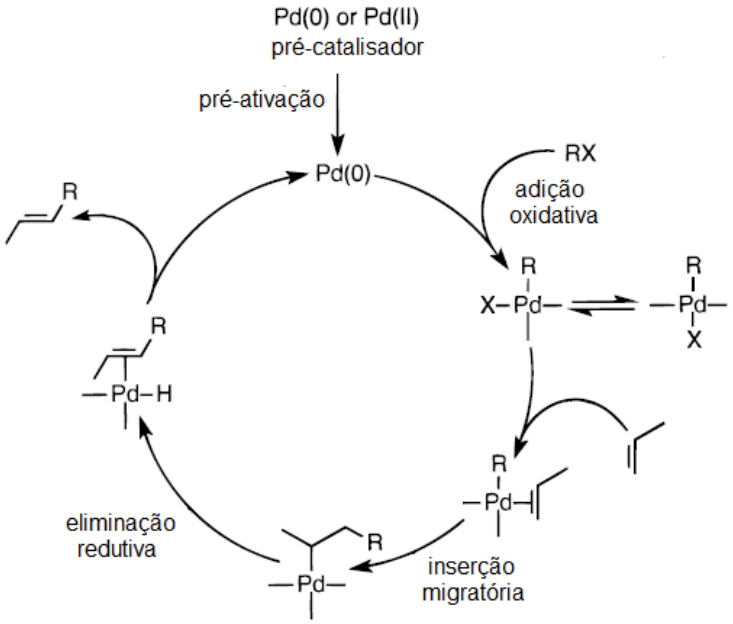


Esquema 3.8 – Reação de Wittig.

Em outra etapa, obteve-se o produto dialcoxilado **42,** partindo-se de hidroquinona (**43**), que, após desprotonação (com KOH), reagiu com *n*-bromooctano, por meio de uma reação de substituição nucleofílica (S_N2). A dibromação do composto dialcoxilado para a obtenção de 1,4-dibromo-2,5-dioctilóxi-benzeno (**44**) foi realizada empregando-se bromo numa reação de substituição eletrofílica aromática.

A polimerização foi realizada por uma reação de acoplamento de Heck, que consiste na formação de um alceno substituído, reagindo-se um haleto aromático (**44**) juntamente com um alceno (**41**) e uma base na presença de paládio como catalisador. O mecanismo da reação de Heck envolve vários passos (Esquema 3.9), sendo o primeiro correspondente à pré-ativação, em que ocorrem a redução do complexo de Pd(II) a Pd(0) e a geração de espécies ativas; no segundo passo acontece a adição oxidativa, em que há formação do complexo de paládio. O passo seguinte consiste na inserção migratória em que ocorre a formação do produto, na

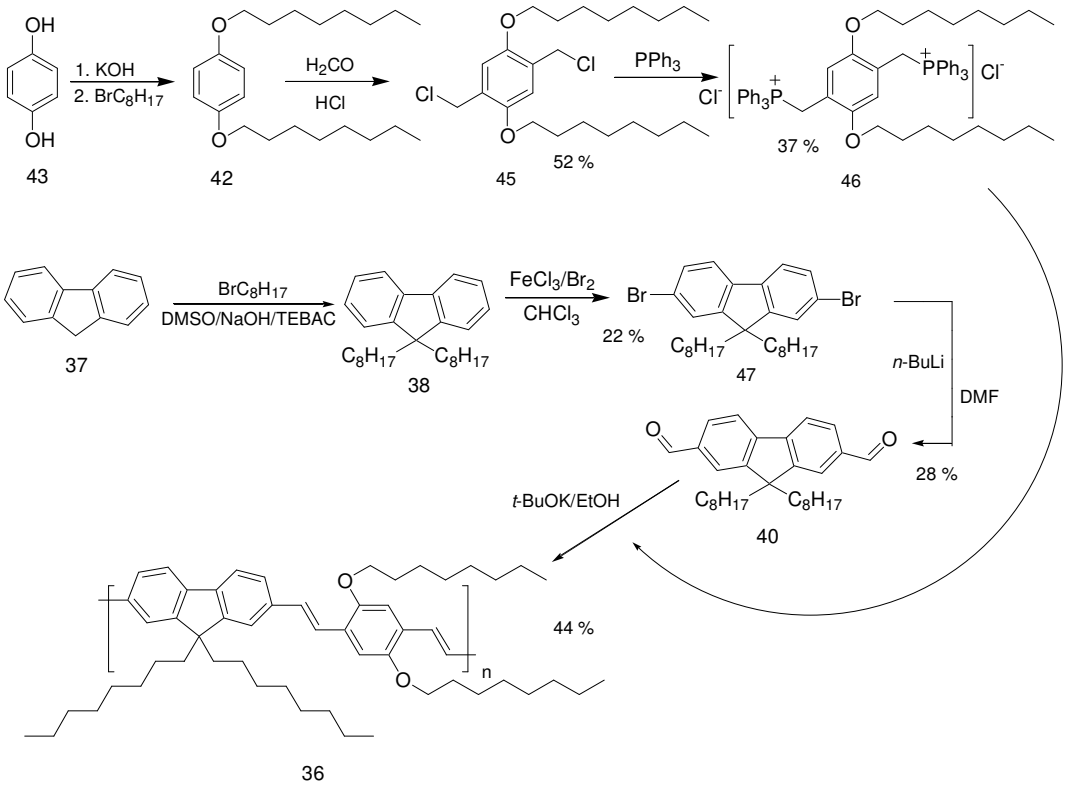
qual uma nova ligação C–C é produzida e, por fim, a terminação no qual o Pd é liberado.



Esquema 3.9 – Mecanismo geral da reação de acoplamento de Heck (adaptado)[7].

Com esse método de polimerização, o produto foi obtido, porém com um rendimento muito baixo decorrente dos vários processos de purificação pelos quais o produto teve que passar para a obtenção do polímero puro. Devido a esse fato, uma nova tentativa para preparação do polímero foi proposta, conforme rota ilustrada no Esquema 3.10.

[7] Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.

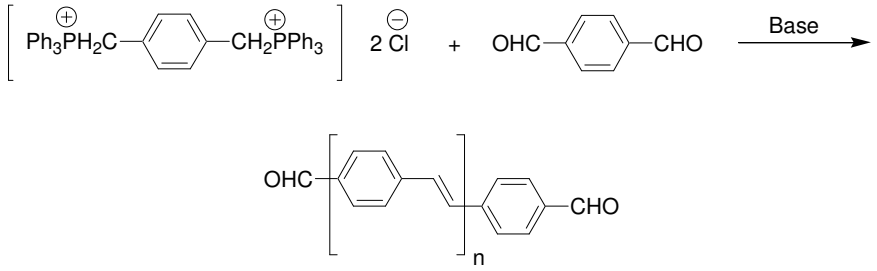


Esquema 3.10 – Nova rota sintética proposta para preparação do polímero **36**.

A nova rota consistiu da síntese de alguns novos compostos (**45**, **46** e **47**) e da preparação do polímero por meio da reação de Wittig, considerada um bom método para polimerização[8]. Para a obtenção de PPVs por esse método de reação, parte-se de um sal de bisfosfônio aromático e um composto aromático bis-carbonílico, levando à formação do polímero, conforme ilustrado no Esquema 3.11, exemplificando a preparação de um oligômero de PPV[9].

[8] McDonald, R. N.; Campbell, T. W. The Wittig reaction as a polymerization method. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4669-4671.

[9] Gruber, J.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices, H. S. Nalwa Ed.; Academic Press, San Diego, 2001, Vol. 8, pp 163-184.



Esquema 3.11 – Obtenção de oligômeros de PPV pelo método de Wittig.

Para a preparação de 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**47**), utilizou-se cloreto férrico como ácido de Lewis, que funciona como catalisador, auxiliando na polarização para o ataque do halogênio. A formação do dialdeído (**40**) nesse caso se deu usando *n*-butillitio e dimetilformamida (DMF). O polímero foi obtido com bom rendimento e será utilizado em estudos futuros como, por exemplo, dispositivos magnetorresistivos.

3.2 Caracterização do polímero 36

O polímero foi caracterizado por espectrofotometria no UV-VIS, espectroscopia no infravermelho, análise térmica e cromatografia por exclusão de tamanho.

3.2.1 Infravermelho

O espectro no infravermelho apresentou as bandas esperadas para o polímero obtido:

- estiramento de ligações C(sp^2)-H ao redor de 3040 cm^{-1};

- estiramento de ligações C(sp^3)-H dos grupos laterais ao redor de 2850 e 2950 cm^{-1};
- estiramento de ligações C=C do anel fenilênico e do grupo vinilênico ao redor de 1500 e 1465 cm^{-1};
- estiramento assimétrico e simétrico de ligações C-O-C em aproximadamente 1200 e 1400 cm^{-1}.

3.2.2 UV-VIS

Pelo espectro de absorção do UV-VIS (Figura 3.5) podemos verificar que o polímero apresentou as três bandas características de PPV. A faixa de absorção de mais baixa energia entre 2,97 e 3,50 eV corresponde a transições π-π^* ao longo da cadeia polimérica[10]. As bandas correspondentes às transições $\pi_{deslocalizado}$-$\pi^*_{localizado}$ a $\pi_{localizado}$-$\pi^*_{deslocalizado}$ e π-π^* do anel aromático isolado foram observadas em 4,0 e 4,5 eV, respectivamente. A energia da lacuna proibida (E_{gap}) do polímero foi estimada em 2,5 eV, o que corresponde ao E_{gap} de um polímero como PPV, que pode variar de 1,0 a 3,5 eV[11].

[10] Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterization and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, *20*, 1389-1410.
[11] Salaneck, W. R.; Brédas, J. L. Conjugated Polymers. *Solid State Commun.* **1994**, *92*, 31-36.

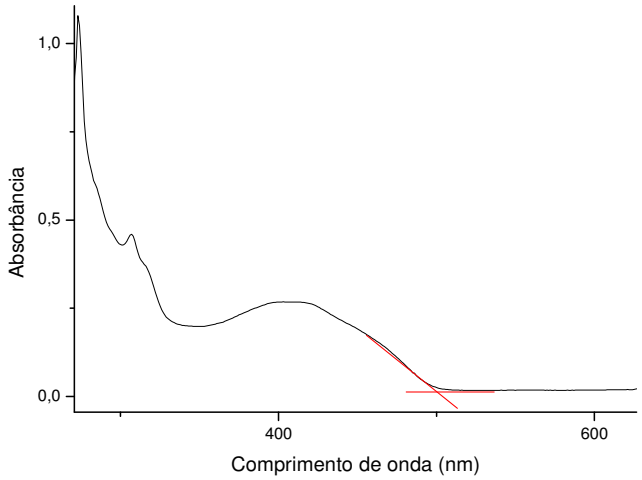


Figura 3.5 – Espectro de UV-VIS do polímero.

3.2.3 Análise térmica

A análise térmica do polímero permite conhecer a estabilidade térmica do material, avaliando-se a possibilidade de ser aplicado em estudos que necessitam de materiais resistentes ao calor.

O polímero preparado é estável até aproximadamente 180 ºC em atmosfera de nitrogênio e apresenta decomposição térmica mais acentuada a partir de 297 ºC. A massa residual é de 4,60 % a 900 ºC. Esse mesmo polímero foi obtido utilizando-se outro método de polimerização[6], cuja análise térmica realizada mostrou que o material apresentava decomposição térmica mais intensa a 385,5 ºC.

3.2.4 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Com esta técnica, pode-se obter o perfil de distribuição das massas molares das cadeias poliméricas e determinar o grau de polimerização. A Tabela 3.1 mostra os resultados obtidos para o polímero **36**, sendo M_N massa molar numérica média, M_m massa molar ponderal média, M_m/M_N polidispersão e *DP* grau de polimerização.

Tabela 3.1 – Resultados obtidos por SEC do polímero preparado pelo método de Wittig.

M_N (g.mol^{-1})	5073
M_m (g.mol^{-1})	6332
M_m/M_N	1,25
DP	8

Podemos observar pelos dados de SEC (Tabela 3.2) obtidos com a polimerização via reação de acoplamento de Heck[6] que a preparação utilizando-se reação de Wittig produziu polímeros de massa molar maior e com o grau de polimerização duas vezes maior.

Tabela 3.2 – Resultados obtidos por SEC do polímero preparado pelo método de Heck.

M_N (g.mol^{-1})	2430
M_m (g.mol^{-1})	2830
M_m/M_N	1,16
DP	4

Por isso, podemos verificar que a polimerização por reação de Wittig proporcionou a obtenção de um polímero com grau de polimerização maior do que via reação de Heck. A polidispersão obtida foi praticamente a mesma e próxima de 1, o que é comum quando se produzem oligômeros de baixa massa molar média.

4

OTIMIZAÇÃO DO NARIZ ELETRÔNICO

Um dos objetivos do nosso grupo é desenvolver narizes eletrônicos de baixo custo compostos por arranjos de sensores de gases formados, por sua vez, por eletrodos interdigitados sobre os quais são depositados filmes finos poliméricos dopados. As medidas são obtidas por condutivímetros que medem as variações da resistência elétrica dos polímeros condutores empregados, ao serem expostos aos vapores dos analitos voláteis. Assim, um sinal elétrico (onda triangular de 2 V pico a pico, com 2 kHz de frequência) é gerado por meio de um circuito oscilador, utilizando dois amplificadores operacionais. Esse sinal elétrico é aplicado ao sensor que funciona como a resistência de entrada de um amplificador em configuração inversora com ganho variável. O sinal amplificado é então retificado com auxílio de um filtro RC (resistor-capacitor), transformando o sinal de corrente alternada (AC) em um sinal de corrente direta (DC). O sinal DC (analógico) obtido após filtragem está diretamente relacionado à resistência do sensor, sendo este sinal convertido a um sinal digital. Os dados são coletados por um programa desenvolvido em

linguagem C++, que também controla a medida, os tempos de exposição e de recuperação do sensor.

Apesar de serem muito eficientes, as medidas realizadas como as descritas acima restringem a variação de certos parâmetros que podem melhorar a resposta do sensor, como, por exemplo, frequência, amplitude ou forma de onda, ou seja, o gerador de sinal elétrico utilizado nas medidas não permitiu variações desses parâmetros. Outra restrição está relacionada com o *software* de controle da medida e aquisição de dados que foi desenvolvido em uma plataforma que, por requerer bons conhecimentos de programação, não permite a mobilidade de modificação da medida, além do fato de a aquisição e a transmissão de dados para o computador serem lentas, o que pode influenciar na determinação do tempo de resposta.

O objetivo da otimização do nariz eletrônico é melhorar o equipamento montado em nosso laboratório e que vem sendo utilizado em diferentes tipos de medidas, como para a determinação de álcool em gasolina[1], diferenciação de tipos diferentes de madeiras[2], cervejas[3] e cafés[4], entre outros.

A otimização pode ser feita estudando-se vários parâmetros, dentre eles a frequência da tensão alternada aplicada aos sensores de gás, a forma de onda (senoidal, quadrada ou triangular), a temperatura e o fluxo de ar que passa pelo

---

[1] Benvenho, A. R. V.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Polymeric electronic sensor for determining alcohol content in automotive fuels. *Sensor. Actuat. B-Chem*. **2009**, *136*, 173-176.

[2] Cordeiro, J. R.; Martinez, M. I. V.; Li, R. W. C.; Cardoso, A. P.; Nunes, L. C.; Krug, F. J.; Paixão, T. R. L. C.; Nomura, C. S.; Gruber, J. Identification of four wood species by an electronic nose and by LIBS. *International Journal of Electrochemistry* **2012**, *563939*, 1-5.

[3] Benvenho, A. R. V.; Li, R. W. C.; Yamauchi, E. Y. ; Camilo, F. F.; Gruber, J. Nariz eletrônico polimérico para discriminar diferentes tipos de cerveja. In: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindoia. CD de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2010.

[4] Simões G. C.; Péres, L. O. ; Li, R. W. C.; Gruber, J. Coffee classification by a low-cost electronic nose. In: Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages, Livro de Resumos, p. 278, São Carlos, SP.

sistema, bem como o espaçamento entre os dígitos metálicos dos eletrodos interdigitados empregados na confecção dos sensores de gás. A determinação dos melhores parâmetros será muito importante para a otimização, visto que a escolha para a montagem do primeiro equipamento de nosso grupo não estava baseada em nenhum estudo prévio, tendo sido escolhidas a frequência de 2 kHz e a forma de onda triangular.

A Figura 4.1 ilustra o sistema pneumático e elétrico, desenvolvido e utilizado para as medidas com o nariz eletrônico. Pela figura pode-se ver a passagem de ar pelo sistema, gerado pela bomba de ar (A), chegando às válvulas solenoides (B, C e D). Quando as válvulas B e C estão abertas e a válvula D está fechada, o ar passa pelo compartimento da amostra (E), que está num banho termostatizado, e carrega os voláteis até a câmara dos eletrodos (F), conectados à placa de aquisição de dados e ao microcomputador (G), responsável por controlar a abertura e o fechamento dessas válvulas. O ar e os voláteis saem do sistema, passando pelo rotâmetro (H) que mede o fluxo de gases que passam pelo sistema em L/min. Quando a válvula D está aberta e as válvulas B e C estão fechadas, ocorre o processo de recuperação dos sensores; o ar puro passa direto pelos eletrodos, sem carregar os voláteis da amostra.

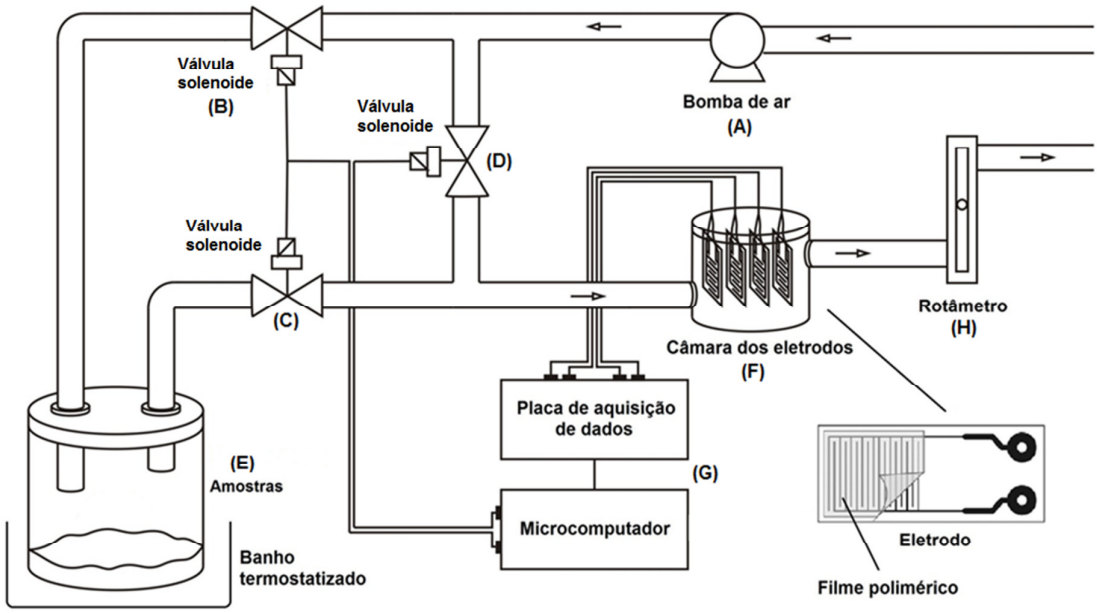


Figura 4.1 – Esquema do equipamento pneumático e elétrico desenvolvido para o nariz eletrônico.

As medidas foram realizadas utilizando-se um equipamento montado em nosso laboratório por meio de um programa desenvolvido em colaboração com o Prof. Dr. Gustavo P. Rehder (LME-POLI-USP) em *software* LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench), que gera, em tempo real, a amplitude e a fase da onda de cada uma das medidas, conforme ilustrado na Figura 4.2. A figura mostra que, por meio do programa, podemos selecionar o número de ciclos de exposição e recuperação, o tempo de exposição e o tempo de recuperação do sensor, controlando a abertura e o fechamento das válvulas solenoides.

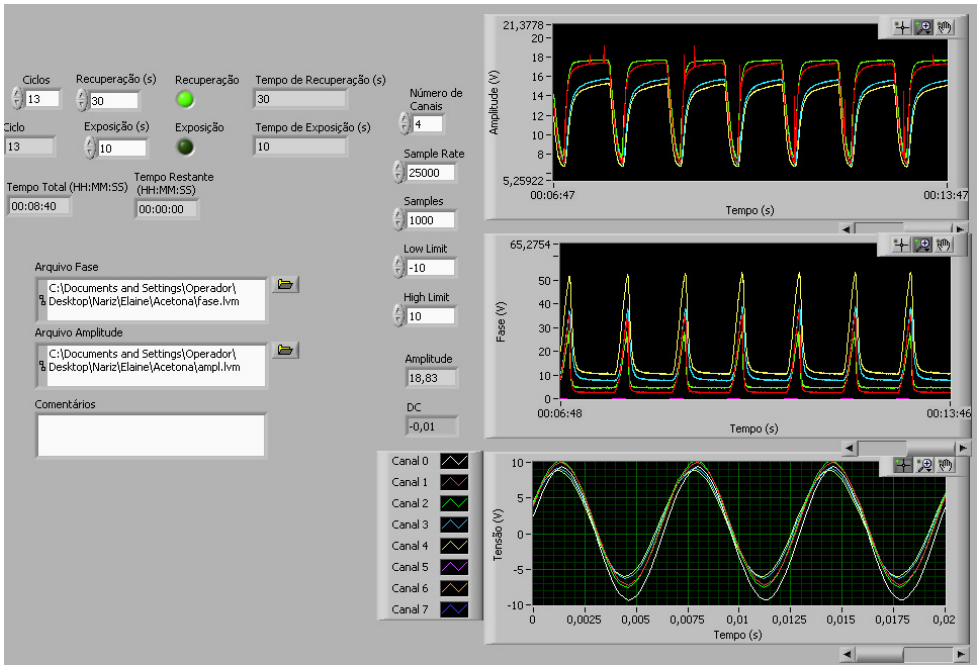


Figura 4.2 – Tela de exibição mostrada no processamento das medidas com os sensores.

A Figura 4.3 mostra o equipamento montado utilizado para as medidas com o nariz eletrônico, composto de rotâmetro (1), compartimento com os sensores (2), válvulas solenoides (3), termostato (4), chapa aquecedora sobre a qual está o compartimento com a amostra (5), aparelho para controle dos parâmetros como frequência e amplitude da onda (6) e computador (7) no qual os dados são processados.

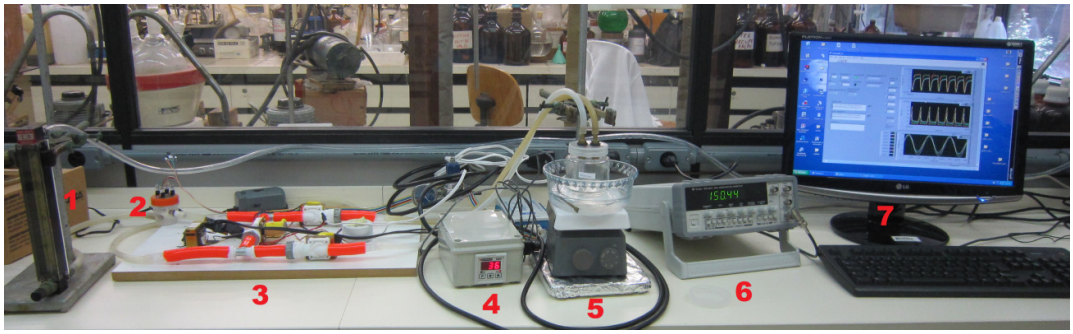


Figura 4.3 – Visão geral do nariz eletrônico utilizado.

Outro equipamento que compõe o sistema do nariz eletrônico é a placa de aquisição de dados (Figura 4.4), que possui entradas e saídas analógicas e digitais com as quais é possível aplicar ao sensor ondas senoidais, triangulares ou quadradas de até 10 kHz de frequência e 10 V pico a pico de amplitude. Esta placa está conectada com os quatro sensores (2) e com o sistema de controle da passagem de ar (3).

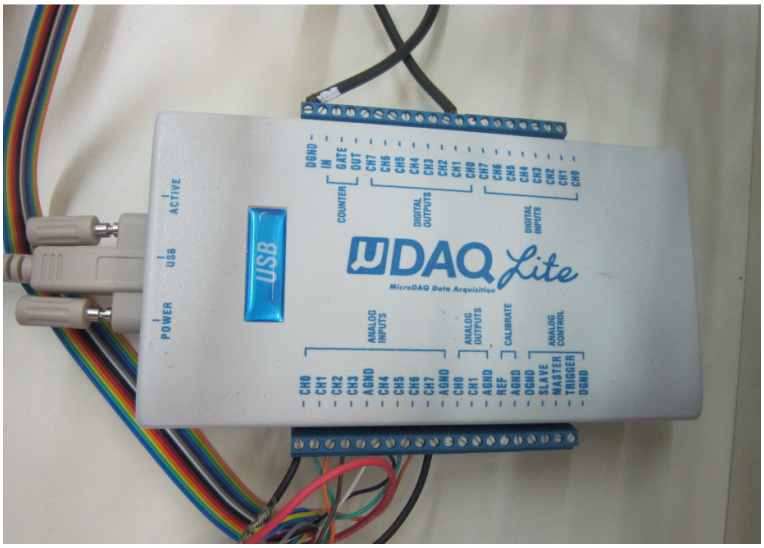


Figura 4.4 – Placa de aquisição de dados.

4.1 Forma de onda aplicada

Um dos parâmetros que pode ser estudado para a otimização de um nariz eletrônico é a forma de onda (senoidal, triangular ou quadrada) do sinal elétrico aplicado nos sensores.

As medidas realizadas aplicando-se onda quadrada não foram mostradas, pois não foram obtidos sinais de qualidade, que possibilitassem o cálculo das respostas relativas (R_a), determinadas seguindo a equação $R_a = (G_2 – G_1) / G_1$, em

que G_2 é o valor da condutância no final do tempo de exposição e G_1 é o valor da condutância no início da exposição (Figura 4.5). Os sinais obtidos com as medidas realizadas com onda quadrada apareceram apenas como ruído.

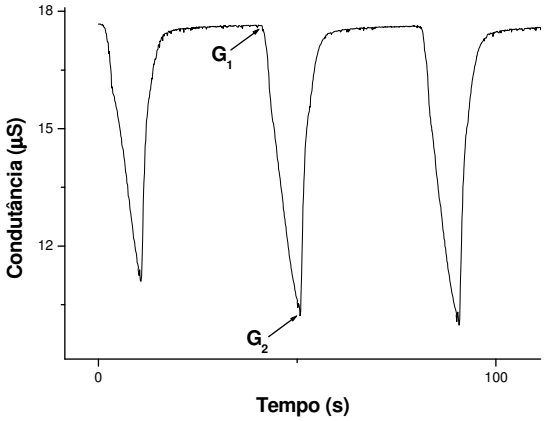


Figura 4.5 – Cálculo da resposta relativa (Ra).

Aplicando-se vários tipos de forma de onda em medidas realizadas com três solventes e em temperaturas diferentes, foram construídos gráficos em função das respostas relativas médias, como mostrado na Figura 4.6.

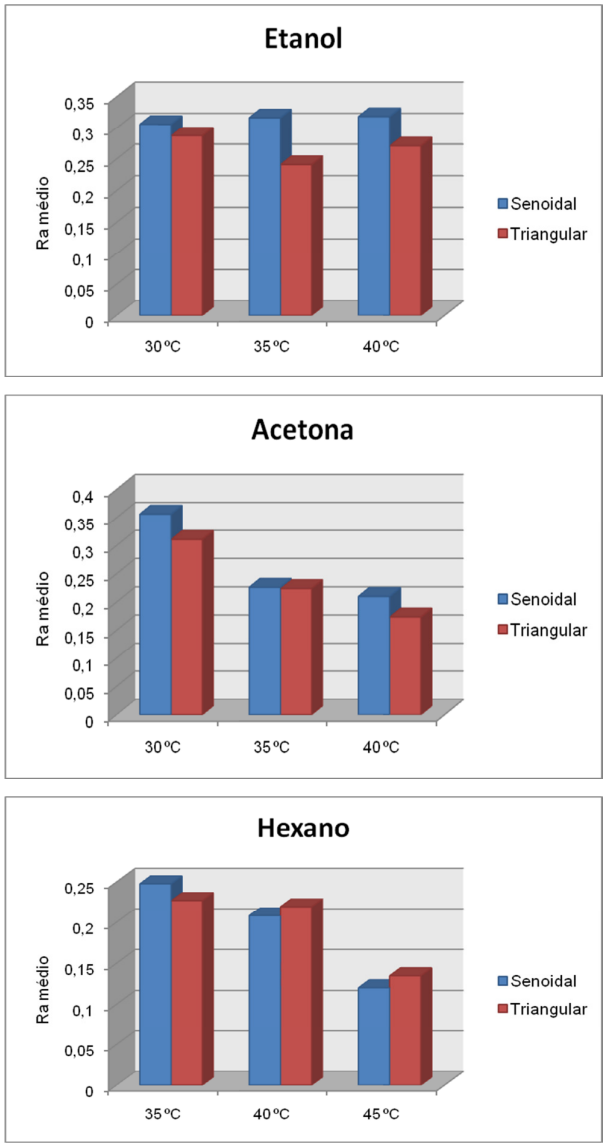


Figura 4.6 – Histogramas obtidos com medidas realizadas aplicando-se diferentes formas de onda.

Podemos notar que, para medidas realizadas com etanol e acetona, a onda senoidal proporcionou respostas relativas mais altas, porém as diferenças nas respostas não são tão significativas a ponto de se afirmar que a forma de onda senoidal proporcione melhores resultados. No caso do hexano, nas medidas realizadas a 40 e 45 ºC, a onda triangular proporcionou uma resposta maior.

A Figura 4.7 mostra as respostas obtidas com as medidas realizadas com etanol a 30 ºC e acetona a 25 ºC aplicando-se onda senoidal e triangular. Os sinais das respostas são melhores quando é aplicada a onda senoidal, ou seja, as medidas apresentam menos ruído.

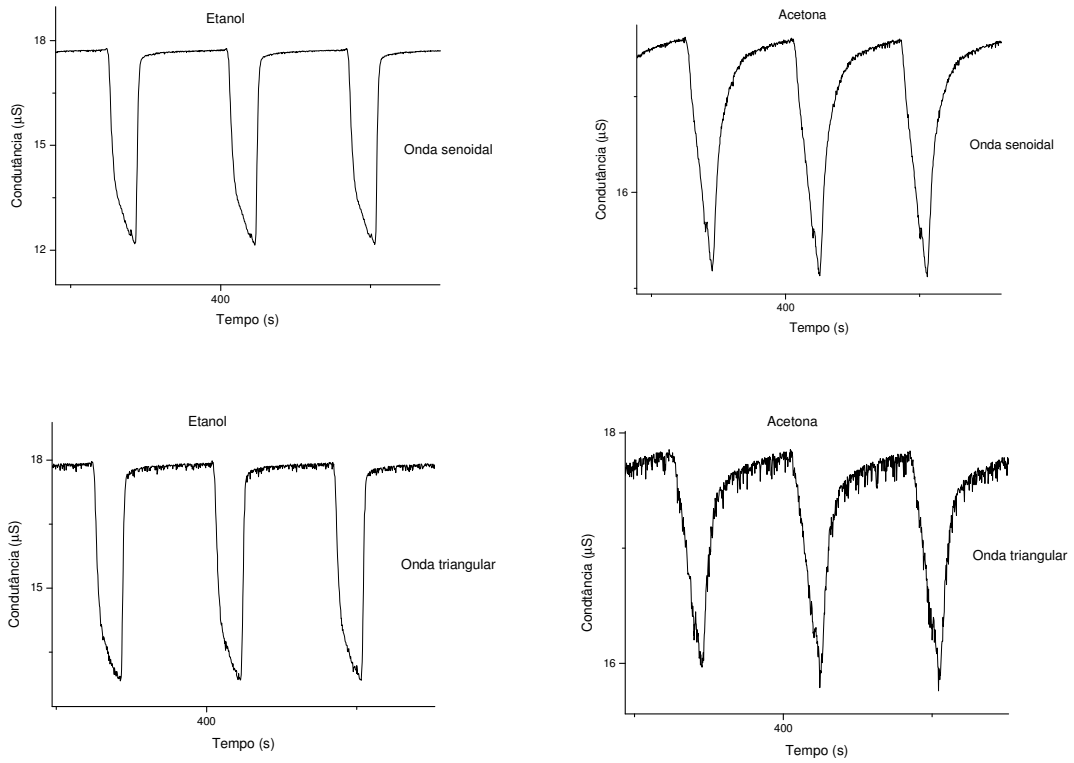


Figura 4.7 – Respostas obtidas com sensor de gás aplicando-se onda senoidal e triangular.

Essas respostas estão de acordo com o que se esperava, conforme ilustrado na Figura 4.8, pois com a onda triangular ocorre uma taxa de variação (dV/dt) maior, o que provoca mais ruídos comparados à onda senoidal, que é mais suave e tem uma taxa de variação menor. Já no caso da onda quadrada, a taxa de variação é teoricamente infinita. Na prática ela é muito elevada, o que propicia o aparecimento de ruídos que dificultam sua utilização em sensores de gases.

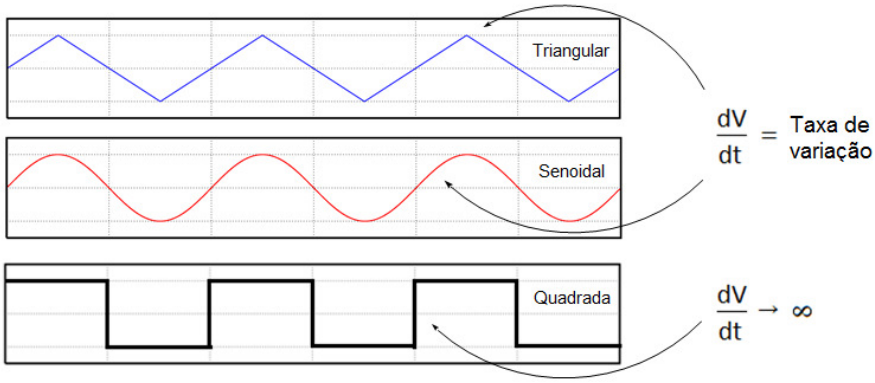


Figura 4.8 – Taxa de variação para diferentes tipos de ondas.

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que a melhor forma de onda aplicada nas medidas com nariz eletrônico seja a senoidal. Apesar de a diferença nas respostas relativas entre a onda senoidal e a onda triangular não ser tão expressiva nessas medidas, pois significa uma diferença de aproximadamente 0,05 (Figura 4.9), a aplicação da onda senoidal pode ajudar nos cálculos das respostas relativas nos casos em que os picos não sejam bem definidos.

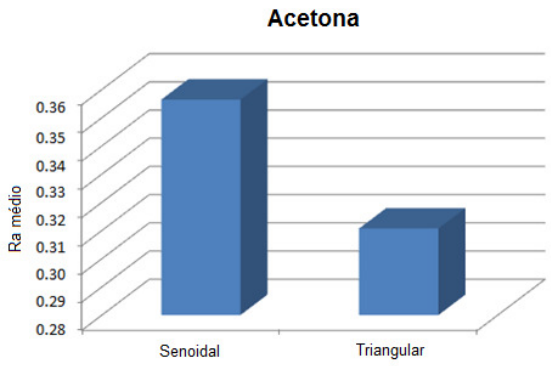


Figura 4.9 – Resposta relativa em medidas aplicando forma de onda senoidal e triangular.

4.2 Frequência

As medidas para o estudo da influência da frequência foram feitas utilizando-se sete tipos diferentes de solventes orgânicos, cuja escolha foi feita considerando-se suas relativas baixas toxicidades e diferentes polaridades (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Solventes utilizados para otimização dos sensores.

Solvente	**Constante dielétrica**
Hexano	1,88
Acetato de etila	6,02
Diclorometano	9,1
Acetona	21
Etanol	30
Acetonitrila	37,5
Água	80

As frequências selecionadas para as medidas variaram numa faixa aproximada de 100 a 1000 Hz, escolhendo-se sete frequências, com incrementos de cerca de 50 %, ou seja, as medidas foram feitas aplicando-se frequências de 100, 150, 225, 338, 506, 759 e 1139 Hz e com forma de onda senoidal, a melhor forma de onda a ser aplicada com esse equipamento.

Foram utilizados quatro sensores de gases (sensores 1, 2, 3 e 4), sobre os quais foram depositados quatro polímeros diferentes, sendo eles poli(9,9-dioctil-2,7-fluorenilenoetileno), poli(2,5-bifenilenoetileno), poli(4'-hexiloxi-2,5-bifenilenoetileno) e

poli(3-decilsulfanil-4,4'-bifenilenoetileno), respectivamente, preparados por nosso grupo e dopados com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA).

Para cada um dos solventes foram feitas medidas em todas as frequências selecionadas. Apenas para ilustrar as medidas realizadas, a Figura 4.10 mostra a medida realizada com acetonitrila com os quatro sensores de gases, na frequência de 100 Hz.

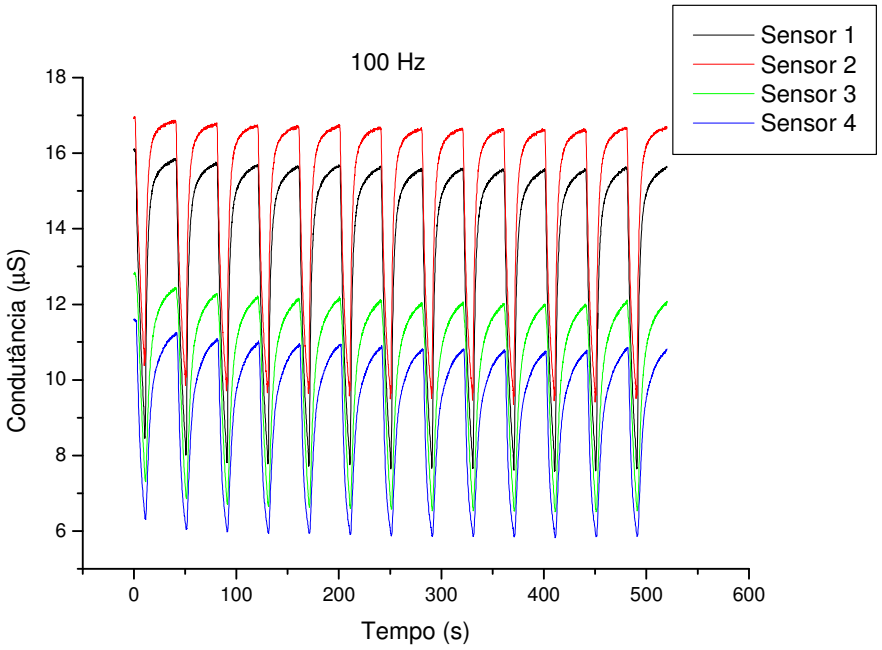


Figura 4.10 – Medida feita com acetonitrila a 100 Hz.

O nariz eletrônico mediu a condutância elétrica (em µS) quando o sensor foi exposto aos vapores (exposição) e ao ar puro (recuperação) em cada um dos ciclos de medida. Nesse caso, foram feitos 13 ciclos de medidas de exposição e recuperação. As medidas realizadas com a acetonitrila nas outras seis frequências selecionadas estão ilustradas na Figura 4.11.

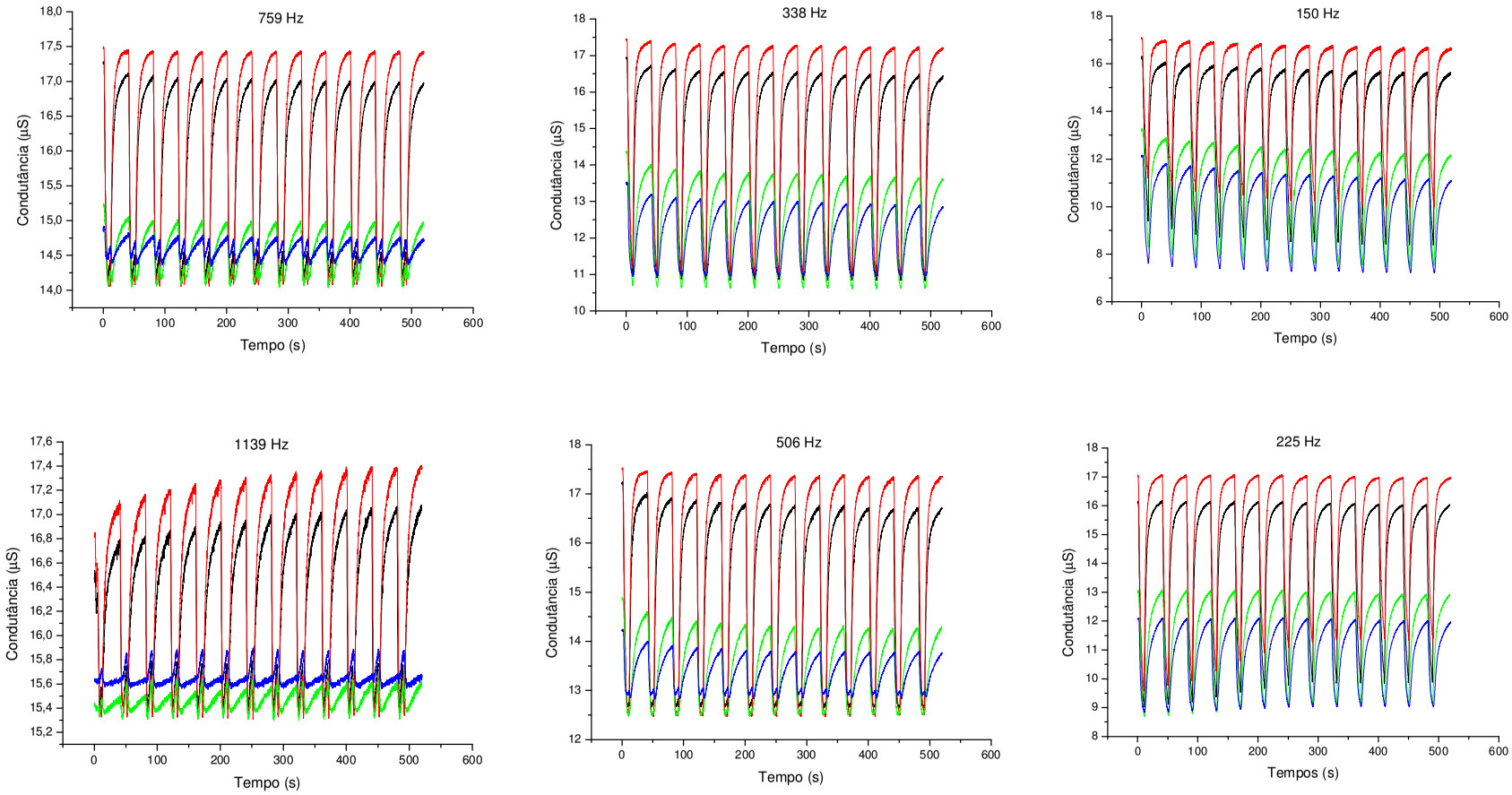


Figura 4.11 – Medidas para otimização feitas com acetonitrila nas frequências de 150, 225, 338, 506, 759 e 1139 Hz.

Com as medidas feitas nos solventes e nas frequências escolhidas, obtiveram-se os gráficos de condutância *vs.* tempo, e com base nesses gráficos foram obtidas as respostas relativas (R_a) de cada uma das medidas. Os três primeiros ciclos de medidas foram desconsiderados para o cálculo dos R_a's, pois foi necessário levar em conta o tempo de estabilização das respostas.

Os valores de R_a foram utilizados na construção de gráficos para determinarmos a melhor frequência na qual são obtidas as melhores respostas dos sensores de gases. Na Figura 4.12 podemos observar o gráfico plotado com os R_a's médios dos cálculos feitos com acetona em função de cada uma das frequências.

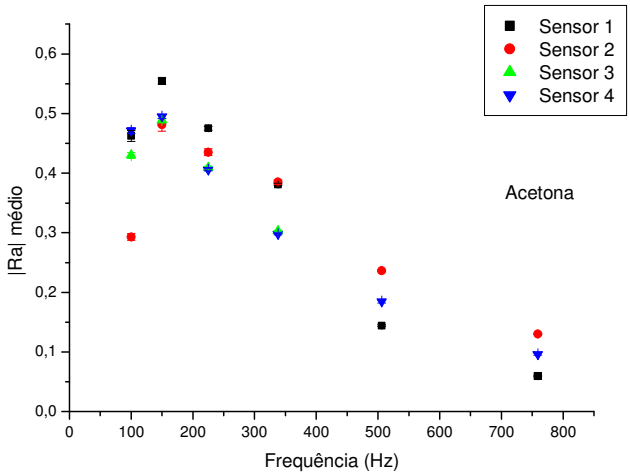


Figura 4.12 – Gráfico do valor de |Ra| médio em função da frequência para acetona.

Pelo gráfico acima, podemos verificar que há um aumento da resposta relativa nas frequências iniciais até aproximadamente 200 Hz. Depois disso há uma queda gradativa da resposta com o aumento da frequência aplicada.

Com as medidas feitas com os outros solventes, no geral, podemos concluir também que em frequências mais baixas as respostas são melhores, conforme

podemos observar na Figura 4.13. Com hexano, etanol e acetonitrila as respostas diminuíram com o aumento da frequência, e com acetato de etila, diclorometano e água, houve um aumento até aproximadamente 200 Hz e, em seguida, as respostas foram diminuindo, assim como a da acetona. Podemos verificar que a frequência ótima está próxima a 200 Hz, com forma de onda senoidal. Em frequências mais altas (1139 Hz), houve casos em que as respostas obtidas foram tão baixas que não houve a possibilidade de se fazer os cálculos das respostas relativas. Foi o que ocorreu com as medidas do etanol e da acetona.

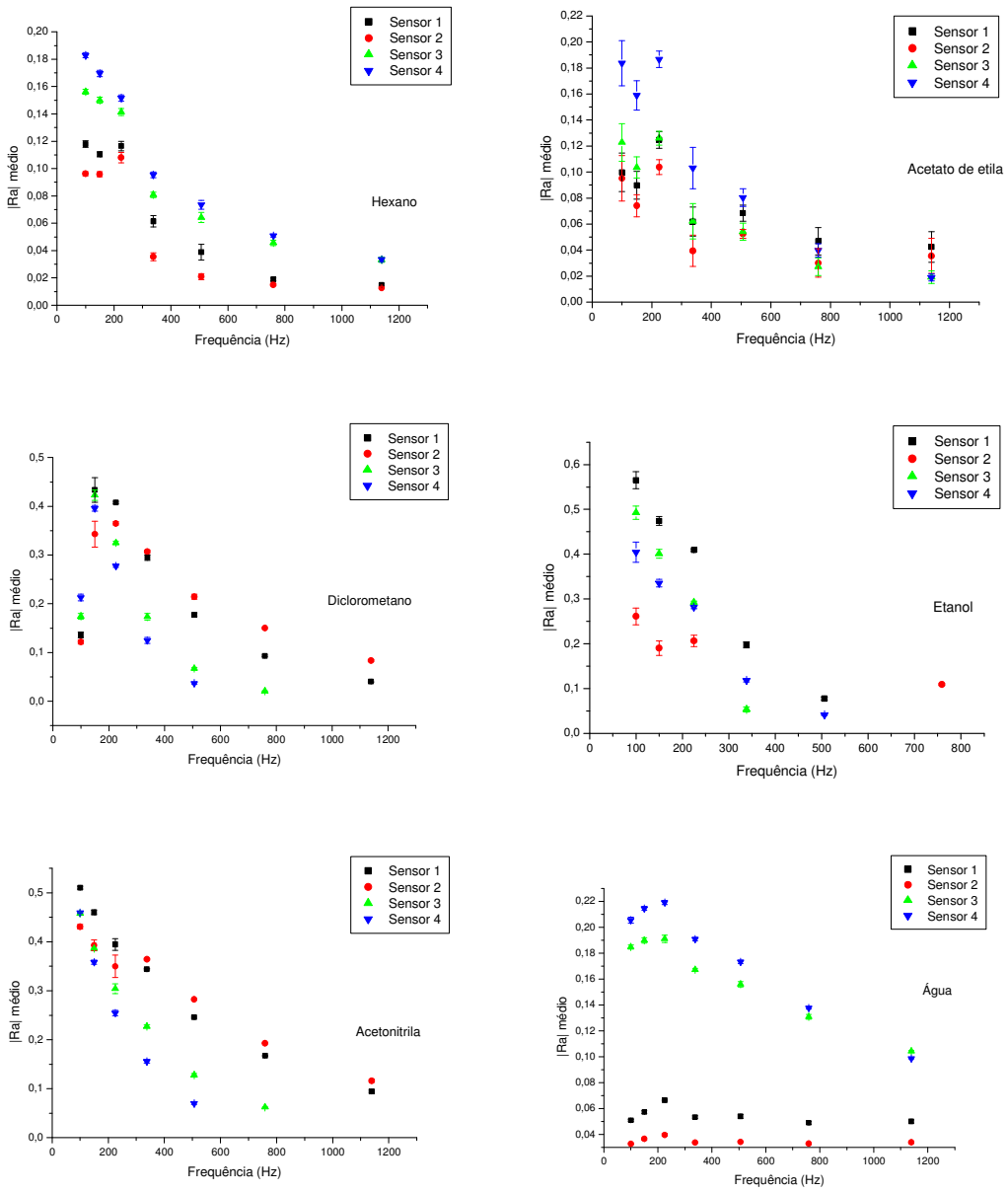


Figura 4.13 – Gráficos de |Ra| médio em função da frequência (Hz) para hexano, acetato de etila, diclorometano, etanol, acetonitrila e água.

Dos quatro sensores de gases utilizados neste estudo, o sensor 4 foi o que mostrou melhores respostas e de forma homogênea para os solventes. Com a Figura 4.14, que mostra as respostas relativas obtidas com esse sensor, podemos

verificar de uma forma mais clara uma diminuição na resposta quando há um aumento na frequência aplicada.

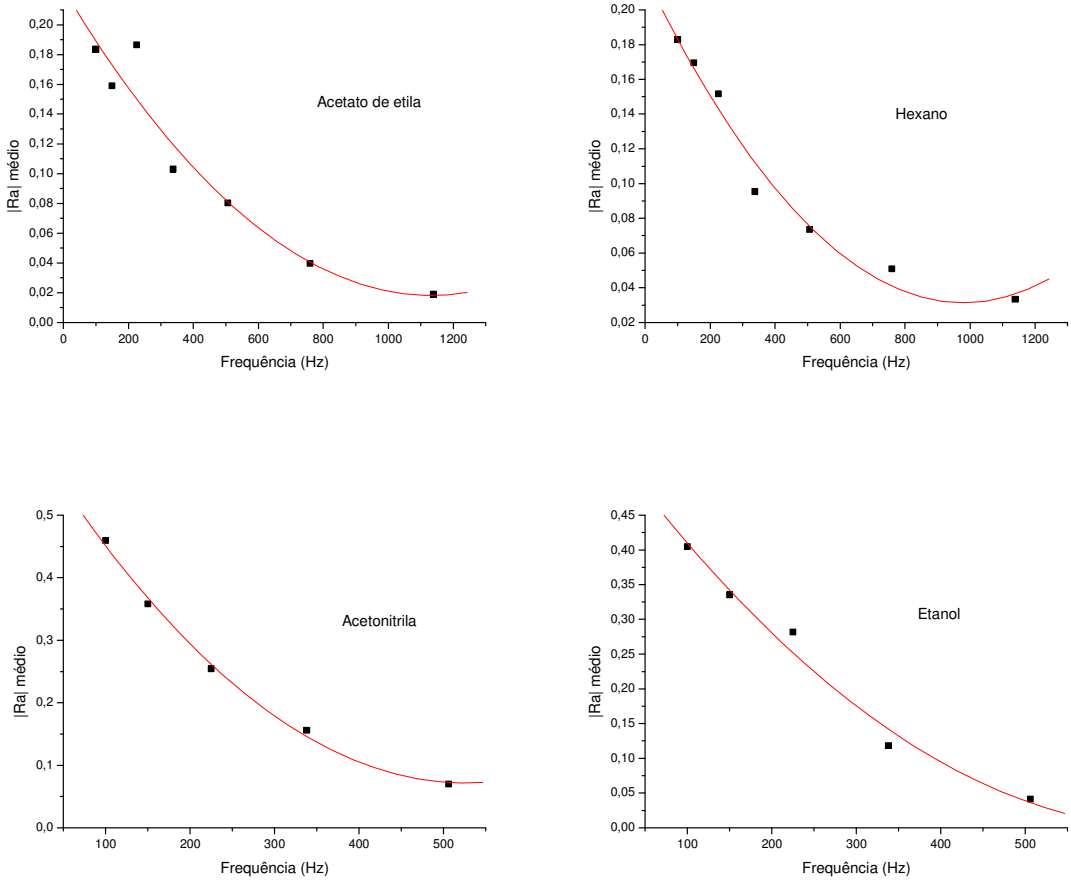


Figura 4.14 – Respostas obtidas com medidas realizadas com o sensor 4.

Quando são feitas medidas com variação de frequência, é preciso levar em conta a tensão fornecida pelo gerador de funções, que pode não ser constante em toda faixa de frequências. Para verificar esse fato, mediu-se a tensão em várias frequências (Tabela 4.2), verificando que, nas frequências empregadas neste estudo (100 a 1139 Hz), a tensão se manteve praticamente constante (6,50 - 6,63 V). A Figura 4.15 mostra graficamente esse fato.

Tabela 4.2 – Tensões de saída do gerador de funções em várias frequências (onda senoidal).

Frequência	Tensão
10 Hz	6,98 V
100 Hz	6,50 V
150 Hz	6,50 V
225 Hz	6,50 V
338 Hz	6,50 V
506 Hz	6,50 V
759 Hz	6,55 V
1139 Hz	6,63 V
2000 Hz	6,91 V
5000 Hz	8,76 V
10000 Hz	12,7 V

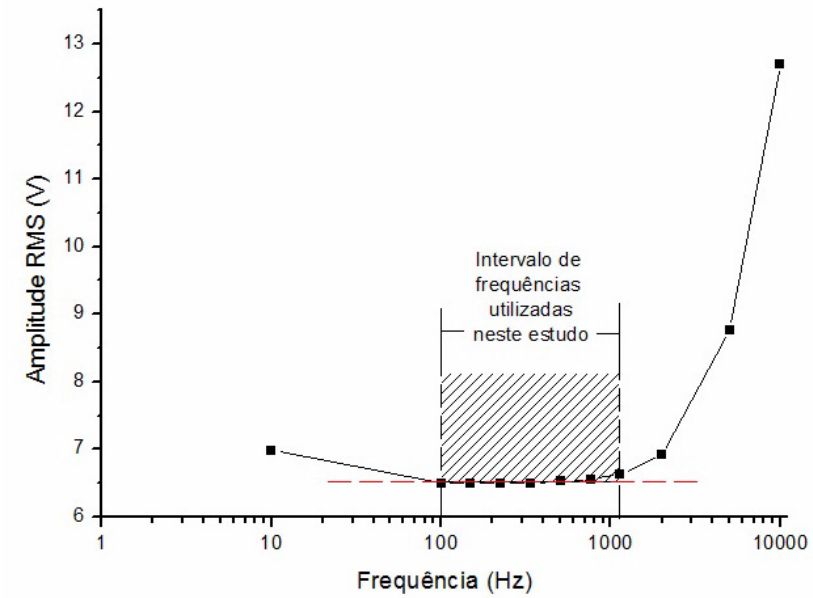


Figura 4.15 – Gráfico da variação da tensão de saída do gerador de funções empregado em várias frequências (onda senoidal).

4.3 Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que podem influenciar as medidas feitas, utilizando-se nariz eletrônico. Para verificar como esse fator pode interferir na resposta dos sensores, foram feitas algumas medidas com solventes, variando-se a temperatura com o tempo.

A Figura 4.16 exemplifica a medida realizada com acetato de etila, na qual aumentou-se a temperatura do banho continuamente entre 17 e 50 ºC, numa taxa de 0,66 ºC/min, utilizando-se onda senoidal e frequência de 200 Hz. Pode-se notar que a influência da temperatura na resposta do nariz eletrônico é considerável, visto que, quando a temperatura foi aumentando de 17 até 33 ºC, a resposta foi diminuindo até que ocorreu a inversão da resposta. Depois, conforme a temperatura foi subindo de 33 a 50 ºC, a resposta foi aumentando gradativamente.

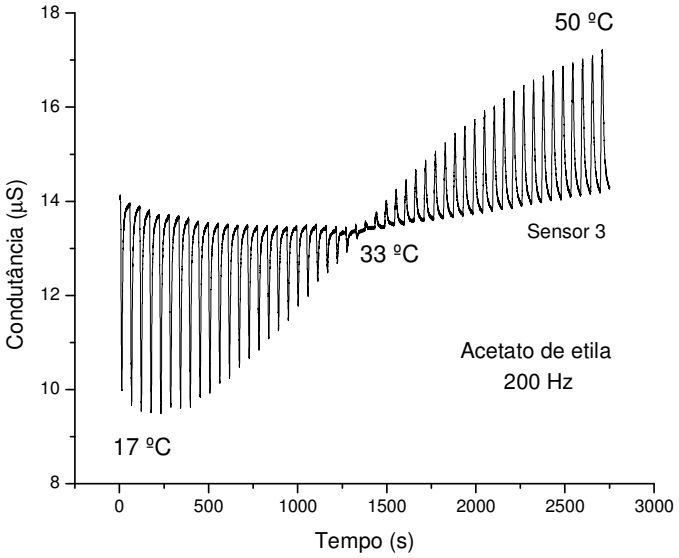


Figura 4.16 – Influência da temperatura em uma medida com nariz eletrônico.

Observa-se que o aumento de temperatura de 20 a 50 ºC em medidas realizadas com outros solventes provoca alterações nas respostas, porém não de uma forma homogênea e linear para todas as amostras (Figura 4.17).

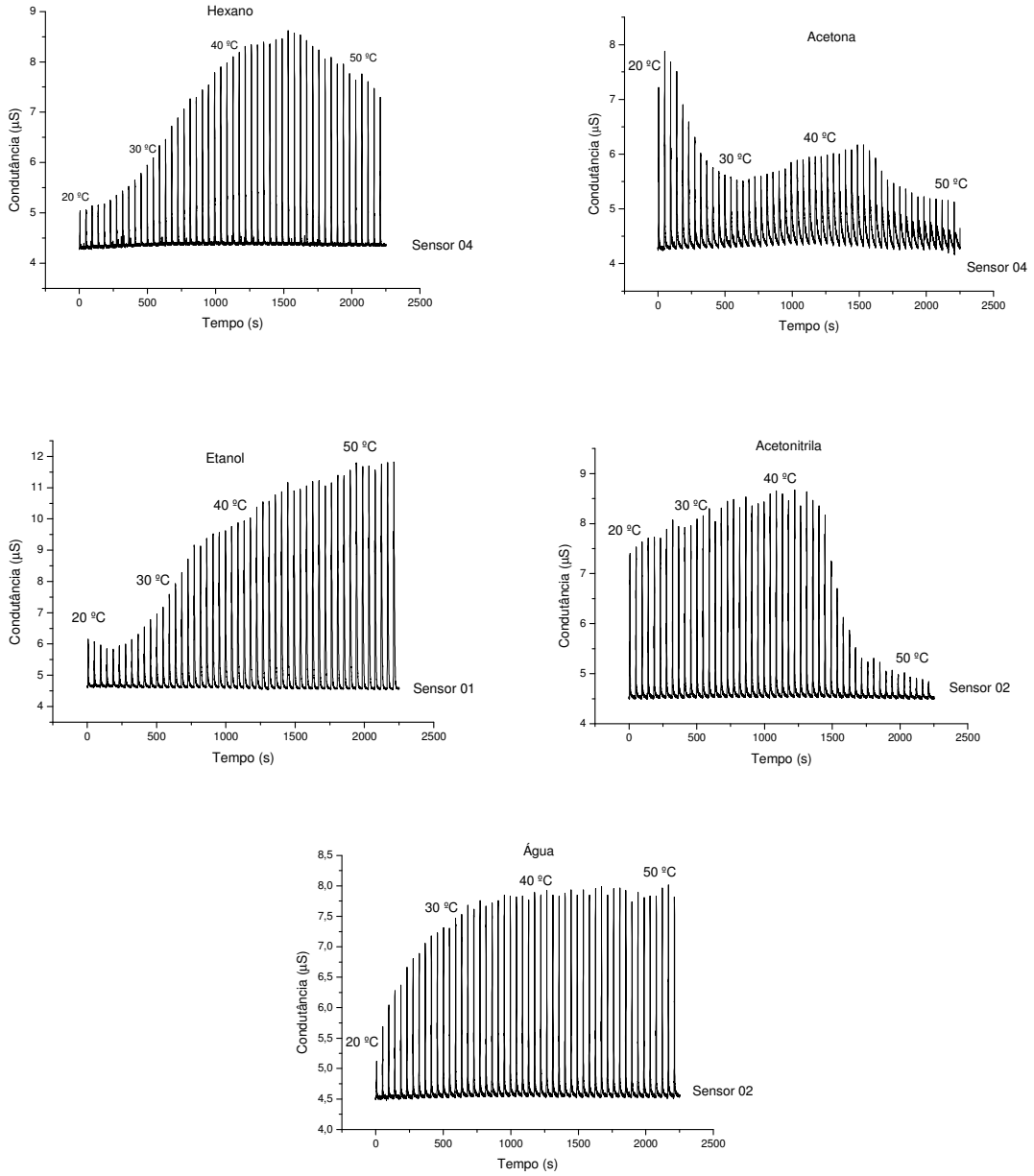


Figura 4.17 – Medidas realizadas com nariz eletrônico para verificação da influência da temperatura.

No caso do hexano, etanol e água houve um aumento gradativo na resposta com o aumento da temperatura e uma leve queda na resposta para o hexano quando atinge 45 ºC. A resposta da acetonitrila permaneceu constante até aproximadamente 40 ºC e houve uma queda brusca a partir desse ponto. A acetona foi um dos solventes que mais variaram a resposta em função do aumento da temperatura.

Pelos dados obtidos, podemos concluir que a temperatura é um fator que precisa ser considerado em medidas com nariz eletrônico, mas que parece não haver um comportamento padrão que permita eleger uma temperatura ideal para todos os ensaios.

No entanto, esses resultados mostram a importância em termostatizar as amostras. Pequenas variações na temperatura podem acarretar grandes variações nas respostas dos sensores. Já a falta de resposta de um sensor a um determinado analito requer que sejam feitas medidas em temperaturas diferentes, antes de se concluir sobre essa falta de sensibilidade.

4.4 Distanciamento entre dígitos

Cada um dos sensores de gases que compõem um nariz eletrônico é formado por dois eletrodos interdigitados (Figura 4.18), cuja distância entre dígitos pode variar, à escolha do pesquisador. O objetivo do estudo da distância entre os dígitos é verificar se há uma variação significativa na sensibilidade dos sensores em função dessa distância.

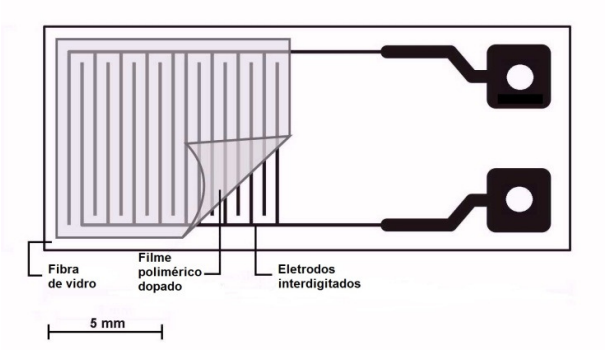


Figura 4.18 – Sensor de gás utilizado no nariz eletrônico.

Nesse estudo foram utilizados cinco sensores com diferentes distanciamentos, iniciando em 20 µm e aumentando-se as distâncias em 100 %, sendo assim 20, 40, 80, 160 e 320 µm (Figura 4.19), porém mantendo-se o mesmo número de interdígitos. A espessura média dos filmes era de (11,8 ± 4,3) µm.

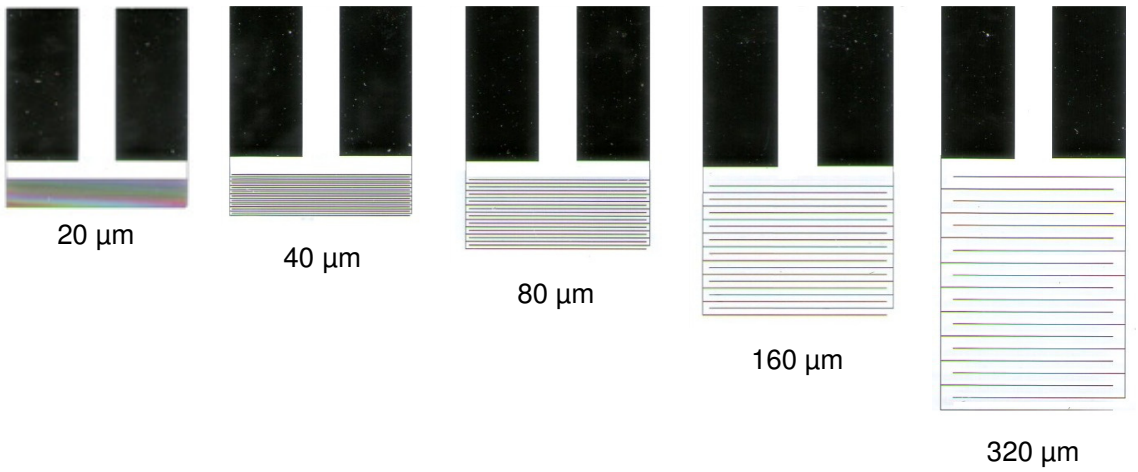


Figura 4.19 – Sensores de gases com diferentes distâncias entre os interdígitos.

A Figura 4.20 mostra os gráficos construídos com as respostas relativas calculadas para medidas realizadas com quatro solventes, utilizando-se os cinco sensores com distâncias diferentes entre os dois eletrodos.

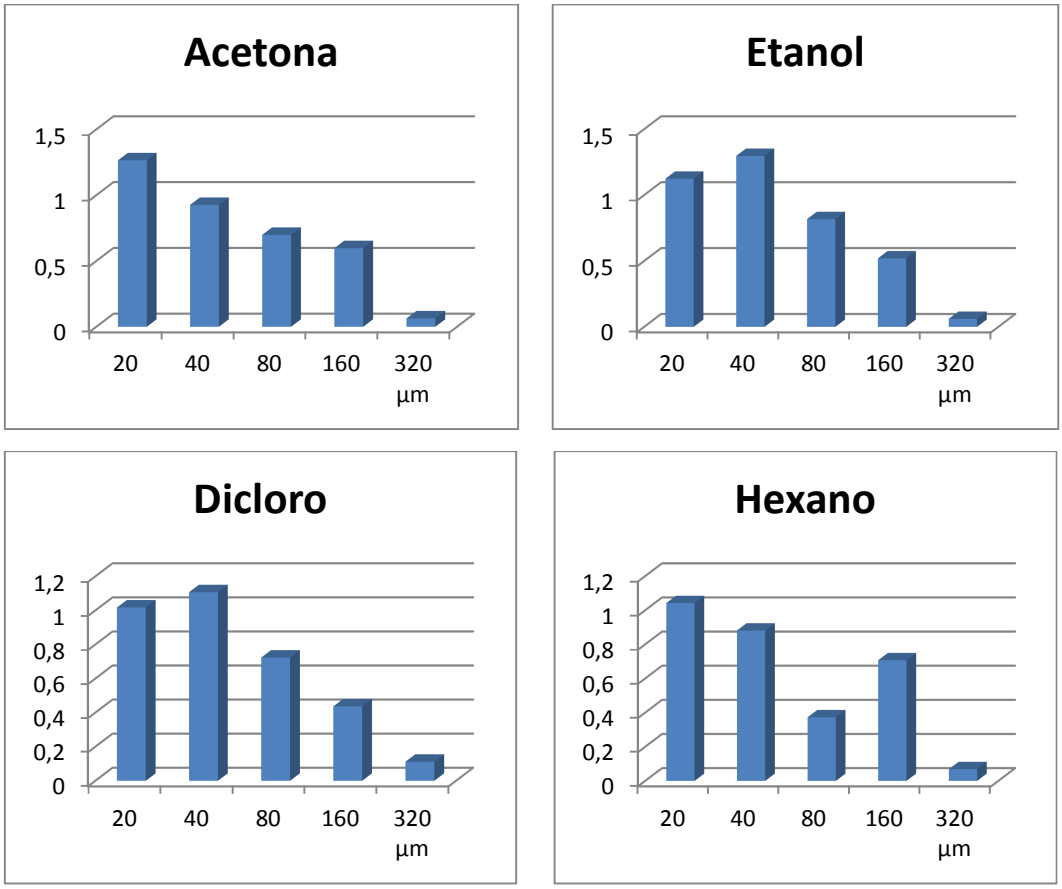


Figura 4.20 – Gráficos construídos com as respostas relativas obtidas com medidas realizadas com distâncias interdígitos diferentes.

A medida realizada com acetona mostra uma diminuição gradual da resposta com o aumento da distância entre os eletrodos. Apesar de as medidas realizadas com etanol, diclorometano e hexano apresentarem uma das medidas que foge da tendência, há uma forte evidência para a diminuição da resposta com o aumento do distanciamento.

Na Figura 4.21, onde estão plotadas as respostas relativas médias em relação a distância, podemos verificar que, mesmo tendo alguns pontos fora da tendência, a maioria segue uma mesma curva. Apesar de a distância entre os

eletrodos apresentar um aumento linear, a resposta não apresenta uma diminuição linear.

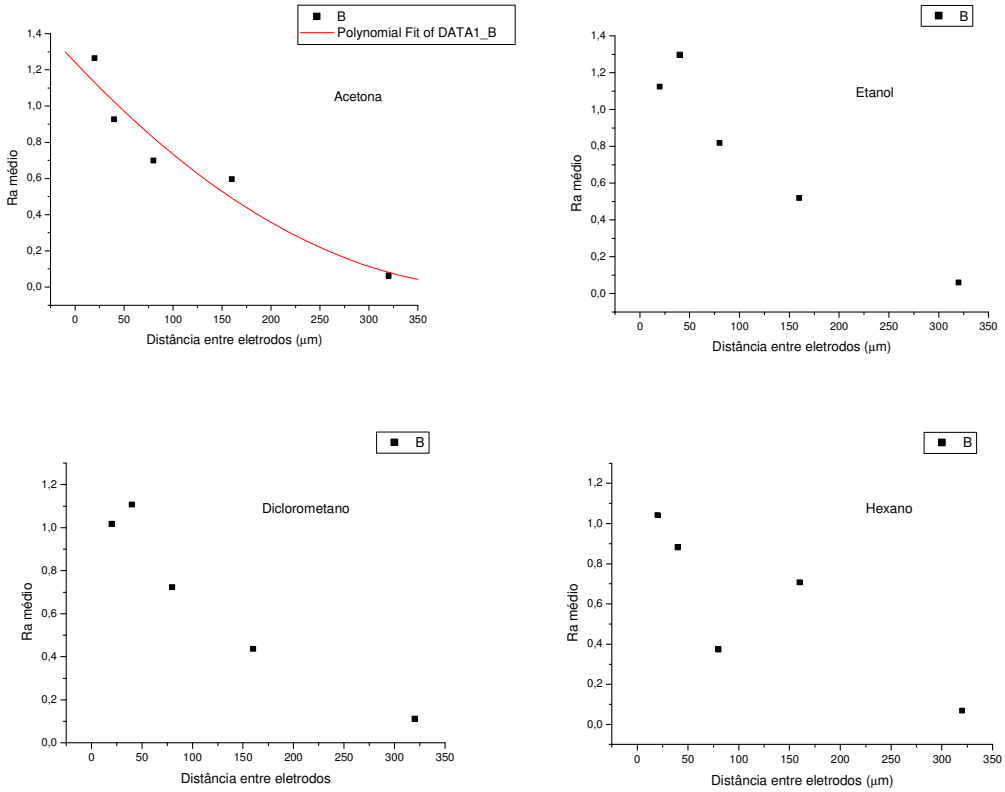


Figura 4.21 – Gráficos obtidos com as respostas relativas e distanciamento entre eletrodos.

Com essas medidas, pode-se concluir que as respostas relativas são maiores quanto menores as distâncias entre os eletrodos. Como os sensores foram preparados de forma que o número de pares de eletrodos por unidade de área fosse o mesmo, o fator que contribuiu para a diminuição da resposta com o aumento da distância é o distanciamento entre os dígitos. Podemos verificar também que o aumento linear da distância dos eletrodos segue uma tendência não linear para a diminuição das respostas.

4.5 Fluxo

Nas medidas realizadas com nariz eletrônico, é necessário que haja passagem de ar pelo sistema para que os voláteis da amostra cheguem aos eletrodos e que, a cada ciclo de medidas realizadas, esses eletrodos possam ser recuperados. As medidas realizadas alterando-se o fluxo de ar foram feitas com o objetivo de verificar se ocorre alguma alteração no sinal da medida em função desse fluxo.

Pela Figura 4.22, que mostra as medidas realizadas utilizando-se diferentes fluxos de ar de 0,5 a 1,9 L/min, podemos observar que há uma mudança expressiva no sinal obtido conforme o fluxo aumenta. Cada um dos degraus mostrados na figura abaixo representa um fluxo diferente, sendo que com cada um deles foram feitos quatro ciclos de medidas.

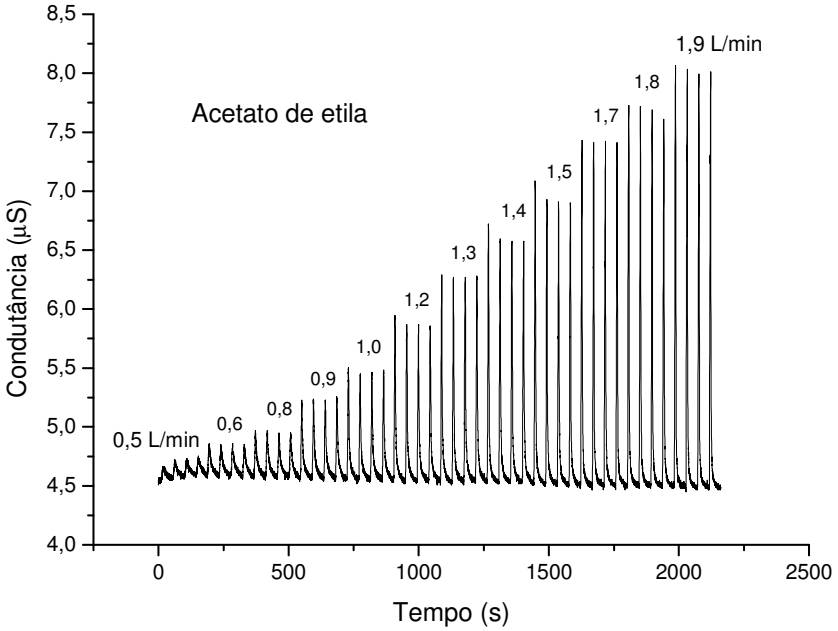


Figura 4.22 – Medidas realizadas com nariz eletrônico alterando-se o fluxo do ar que passa pelo sistema.

Pode-se concluir que o fluxo de ar que passa pelo nariz eletrônico é um parâmetro que precisa ser controlado ao se fazer medidas, principalmente em estudos onde haja necessidade de se fazer várias medidas de comparação para determinação ou detecção de voláteis de uma amostra.

5

APLICAÇÃO DO NARIZ ELETRÔNICO EM ALIMENTOS

5.1 Detecção de fungos em laranjas

O nariz eletrônico pode se tornar um instrumento importante para a economia de um país. Há, por exemplo, um grande interesse de se garantir a qualidade da produção de laranjas, visto que o Brasil é o maior produtor e exportador mundial de suco de laranja. Um dos grandes desafios a serem vencidos por esse tipo de indústria é em relação às perdas causadas por fungos que atacam as laranjas pós-colheita.

A utilização de agrotóxicos acaba comprometendo a qualidade dos frutos, prejudicando também a aceitação desse produto no mercado externo. Há estudos sendo desenvolvidos para retardar ou diminuir a ocorrência desses fungos nas laranjas, pesquisas que envolvem a ação antifúngica de produtos naturais, como

óleos essenciais[1], que não são tóxicos, como uma alternativa para o fungicida sintético, que é mais prejudicial.

Hoje, em geral, a inspeção da qualidade de laranjas é feita visualmente, o que torna o controle para verificar a proliferação do fungo muito difícil. Para poder melhorar o controle da qualidade das laranjas pós-colheita, têm se buscado formas mais práticas e precisas, que viabilizem a identificação antes que as laranjas cheguem ao mercado. O nariz eletrônico poderia ser uma alternativa para distinguir uma laranja contaminada com fungo daquela saudável, que poderia ser colocada no mercado sem risco de contaminação e exportada sem qualquer problema.

As medidas para detecção de fungos em laranjas pós-colheita realizadas com o nariz eletrônico foram feitas em cinco dias consecutivos, utilizando-se laranjas inoculadas pelo fungo *Penicillium digitatum* e laranjas não inoculadas para serem utilizadas como controle. A Figura 5.1 mostra as medidas feitas com as laranjas 1, 2 e 3 no primeiro e quarto dias.

[1] Corato, U; Maccioni, O; Trupo, M.; Sanzo, G. Use of essential oil of *Laurus nobilis* obtained by means of a supercritical carbon dioxide technique against post harvest spoilage fungi. *Crop Protection* **2010**, *29*, 142-147.

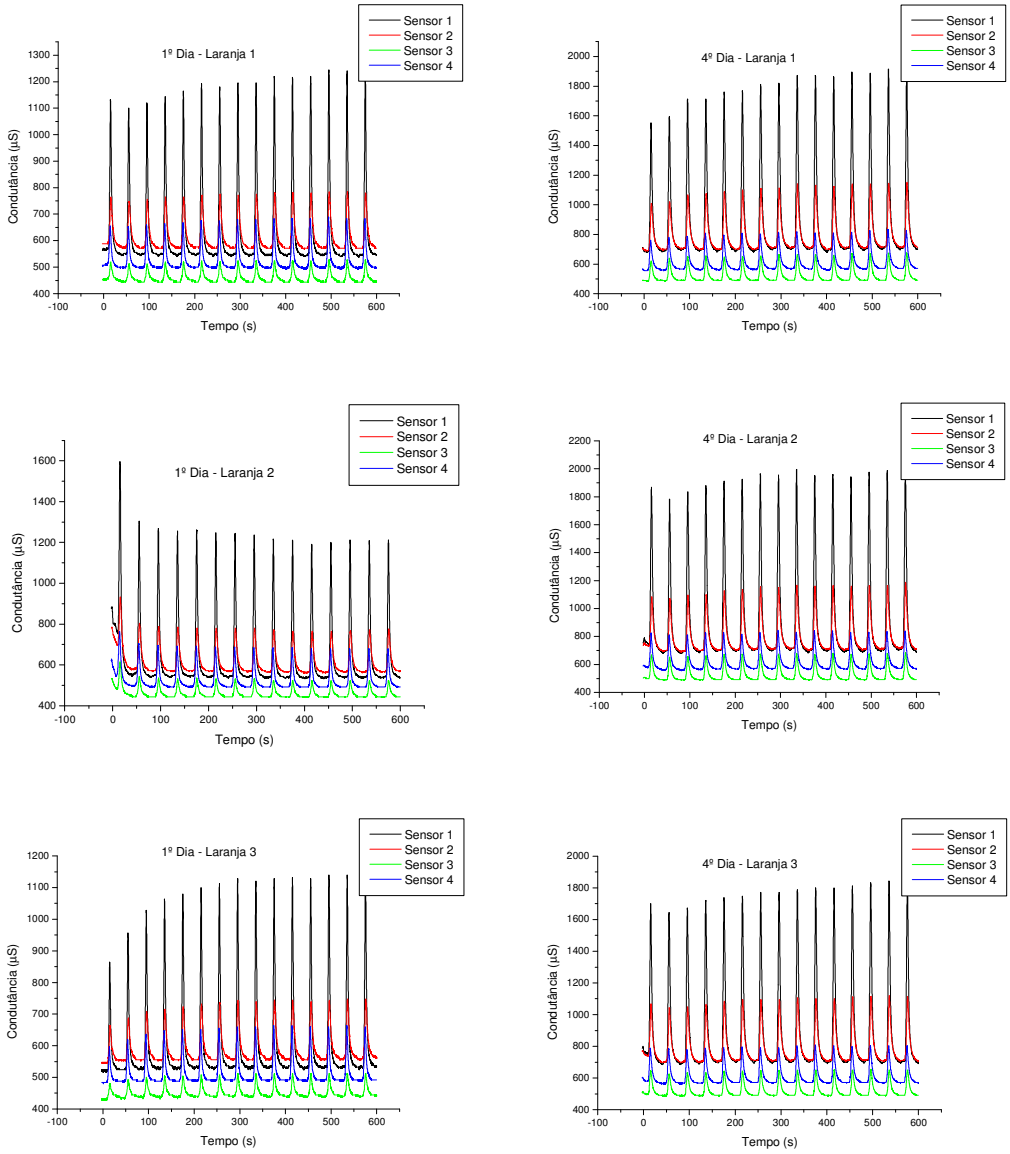


Figura 5.1 – Medidas feitas com nariz eletrônico para laranjas com fungos.

Efetuaram-se os cálculos das respostas relativas conforme ilustrado na Figura 4.5, porém os dados obtidos foram tomados como variáveis de entrada para uma análise das componentes principais (PCA). Diferentemente da medida realizada com a acetonitrila nos ensaios sobre as frequências (Figura 4.10), a resposta da condutância para as laranjas aumentou durante o período de exposição.

Pelo PCA construído (Figura 5.2), pode-se notar que o nariz eletrônico conseguiu classificar as laranjas segundo o tempo de inoculação do fungo, ou seja, separou perfeitamente as três laranjas que ficaram agrupadas pelo dia em que o fungo foi inoculado.

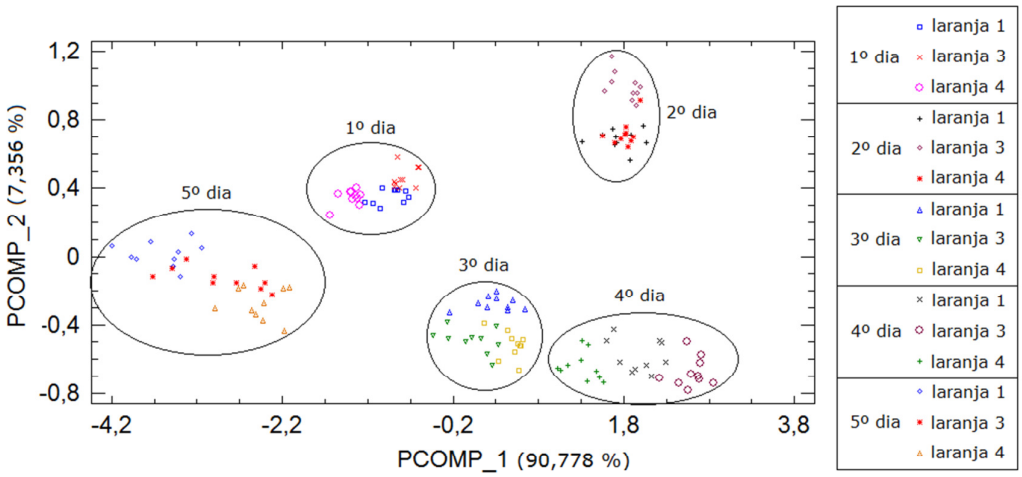


Figura 5.2 – PCA das respostas relativas das medidas com as laranjas contaminadas.

Apenas a partir do terceiro dia de medidas percebeu-se o aparecimento visual do fungo sobre as laranjas, porém pelo PCA conseguiu-se separar as laranjas desde o primeiro dia de inoculação do fungo. A Figura 5.3 mostra uma das laranjas após o quinto dia de inoculação.

Figura 5.3 – Laranja com fungo após o 5º dia de inoculação.

As laranjas mantidas como controle, sem inoculação, também foram submetidas às medidas. Pode-se verificar que, conforme os dias foram passando, as laranjas-controle foram se distanciando das laranjas com fungo, conforme PCA ilustrado na Figura 5.4. No primeiro dia, tanto as laranjas contaminadas quanto as laranjas-controle ficaram agrupadas, pois o fungo ainda não havia se desenvolvido. A partir do segundo dia, a laranja-controle começa a se distanciar, porém ainda há uma intersecção das laranjas sadias com as laranjas contaminadas. Já no quinto dia, as laranjas com fungos estão totalmente separadas das laranjas que não foram inoculadas.

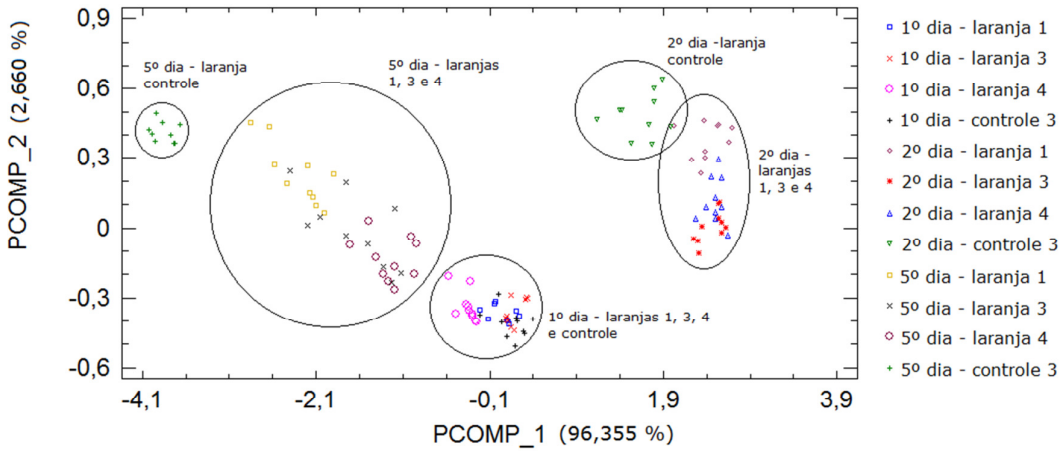


Figura 5.4 – PCA das laranjas com fungos e laranjas-controle.

5.2 Classificação de méis

Cada mel de determinada florada apresenta suas próprias características, como composição, coloração, viscosidade e diversas propriedades que podem vir a ser diferenciadas pelo nariz eletrônico. Essas diferenciações podem ser de grande importância, levando-se em conta o controle de qualidade na produção e na

identificação de méis que venham a ser rotulados indevidamente, evitando-se fraude e falsificação. Por apresentar caráter terapêutico e medicinal, é de fundamental importância que se conheça a origem do mel a ser consumido.

As medidas com méis de abelha foram feitas com nove tipos diferentes de mel fornecidos pela empresa *Novo Mel*, utilizando-se também nariz eletrônico composto por quatro sensores de gases. A Figura 5.5 ilustra as medidas realizadas com os nove tipos de mel disponíveis (assa-peixe, caju, cana-de-açúcar, capixingui, cipó-uva, eucalipto, laranja, silvestre e velame).

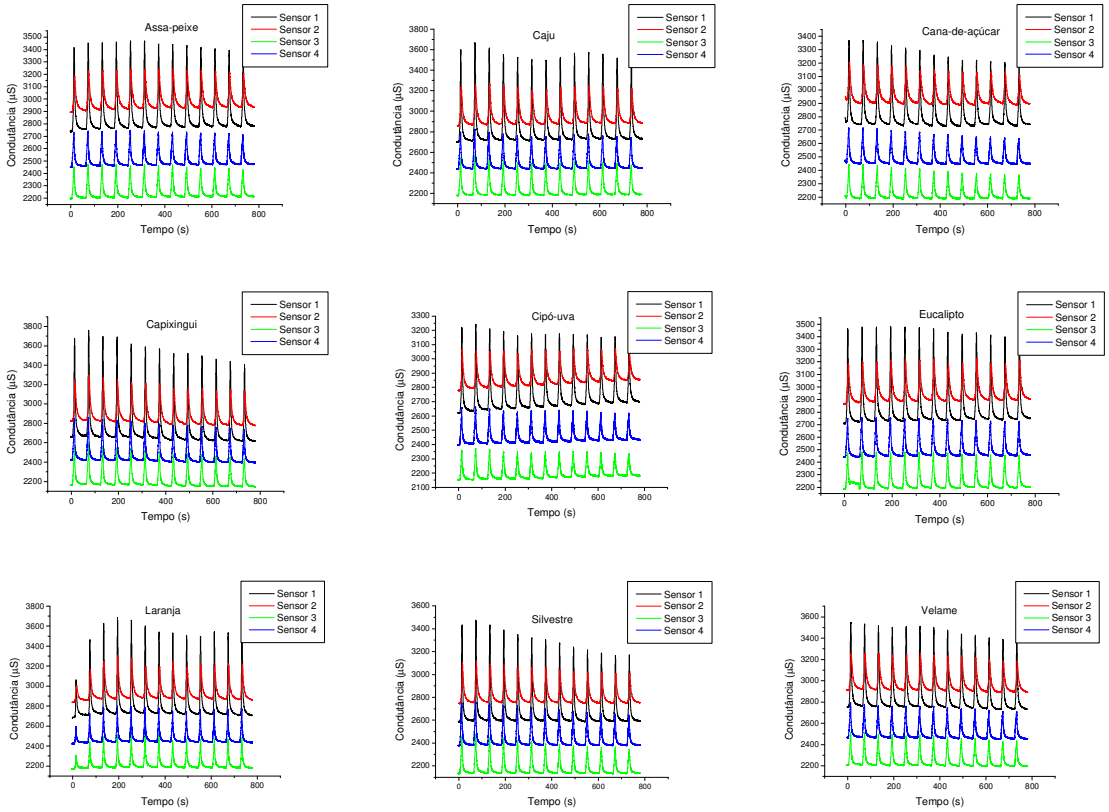


Figura 5.5 – Medidas feitas com nariz eletrônico para identificação de méis.

Dentre os nove tipos de mel, o nariz eletrônico conseguiu diferenciar seis (caju, cana-de-açúcar, capixingui, cipó-uva, eucalipto e silvestre), conforme

podemos observar na Figura 5.6, por meio de um PCA construído com as respostas relativas calculadas, empregando-se a mesma equação utilizada para as laranjas.

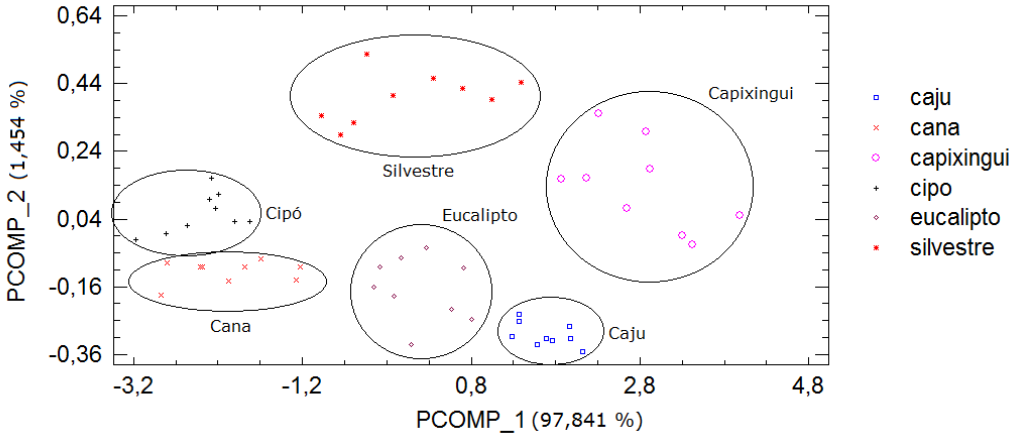


Figura 5.6 – PCA construído com as respostas relativas obtidas com as medidas dos méis.

Pela Figura 5.7, que mostra os nove tipos de mel utilizados para as medidas, podemos observar que a distinção entre eles não pode ser feita visualmente, visto que mesmo com tipos diferentes de mel a coloração pode ser a mesma. Os méis mais escuros costumam ter sabor e aroma mais acentuados, porém essa diferenciação não está evidenciada no PCA obtido. Podemos observar que o mel de cipó-uva se mostra bem próximo ao mel de cana-de-açúcar, sendo que eles apresentam colorações bem distintas entre si.

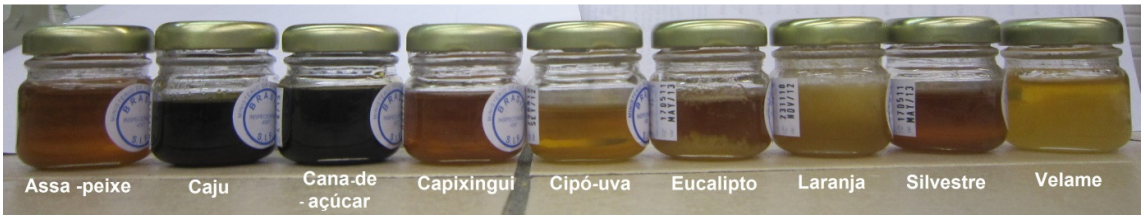


Figura 5.7 – Diferentes variedades de méis e suas diferentes colorações.

6

PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Equipamentos utilizados

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos com espectrômetro Bruker AC-200, operando a 200 MHz, utilizando como solvente deutero-clorofórmio ($CDCl_3$) Aldrich, sendo utilizados como padrões de referência interna os sinais de absorção de tetrametilsilano (TMS) e clorofórmio.

A análise elementar foi feita em um aparelho Perkin Elmer, Elemental Analyzer modelo 2400 CHN, sendo a temperatura de combustão do material de 925 ºC, em presença de O_2 puro. Os gases produzidos durante a combustão foram separados pela coluna e detectados por TCD (Detector de Condutividade Térmica).

A análise de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) foi realizada em um cromatógrafo líquido de alto desempenho Shimadzu Modelo CLASS-LC10, provido de três colunas SUPELCO PROGEL TSK-HXL em série (1 x G5000 + 1 x G4000 + 1 x G3000). A análise foi obtida em condições de temperatura ambiente e fluxo de THF de 1,0 mL/min. Os valores de M_m e M_m/M_N do polímero foi calculado de

seus cromatogramas com base na calibração com poliestirenos de diferentes massas molares (2.500, 5.000. 17.500, 30.000, 50.000, 95.800, 184.200) como padrões.

Os resultados obtidos com o nariz eletrônico relacionados às medidas realizadas com as laranjas e com os méis foram obtidos por meio de um equipamento desenvolvido e construído em nosso laboratório. Esse equipamento é composto por quatro condutivímetros acoplados a um microcomputador dotado de um programa de aquisição de dados desenvolvido em Delphi.

As medidas para a otimização do nariz eletrônico foram feitas em um equipamento desenvolvido com uma placa de aquisição de dados µDAQ Lite – MicroDAQ Data Acquisition conectada a um microcomputador e a uma câmara com os eletrodos e que possui entradas analógicas e saídas digitais (conversores A/D). Utilizou-se, também, um gerador de funções, Minipa MFG-4201A, que permite variar a frequência aplicada de 0,02 Hz a 2 MHz, bem como a forma de onda (senoidal, triangular e quadrada) e a sua amplitude de 0 a 10 V pico a pico.

A voltametria cíclica do precursor polimérico foi feita utilizando um potenciostato Microquímica MQPG-01acoplado a um computador. O voltamograma foi registrado entre 0,00 e –- 2,00 V *vs*. Ag/AgBr em DMF/TEAB 0,1 $mol.L^{-1}$ e com velocidade de varredura de 400 $mV.s^{-1}$.

A eletrólise preparativa foi realizada empregando um potenciostato/galvanostato e um coulômetro construídos em nosso laboratório[1,2].

---

[1] Gruber, J.; Pardini, V. L.; Viertler, H. Construção de um potenciostato/galvanostato de baixo custo para eletrossíntese. *Quim. Nova* **1992**, *15*, 83-85.

[2] Gruber, J.; Pardini, V. L.; Viertler, H.; Gruber, I. A fully programmable electronic coulometer for charge and electrolysis duration. *Anal. Instrum.* **1992**, *20*, 155-170.

Foram utilizados cela dividida, catodo de mercúrio, anodo de grafite e Ag/AgBr como eletrodo de referência. O solvente/eletrólito suporte utilizado foi DMF/TEAB 0,1 mol.L^{-1} no qual o substrato fora dissolvido.

6.2 Tratamento de reagentes e solventes

6.2.1 *N*-Bromosuccinimida (NBS)

NBS foi recristalizado de água, em aproximadamente dez vezes a sua massa e seco em dessecador a vácuo sobre pentóxido de fósforo.

6.2.2 Tetracloreto de carbono

Em um balão contendo tetracloreto de carbono, colocou-se uma pequena quantidade de pentóxido de fósforo e refluxou-se por 10 horas. Após destilação (P.E. 75 – 76 ºC, lit.[3]: 76,7 ºC), o solvente foi guardado sobre peneira molecular.

6.2.3 *N,N*-Dimetilformamida (DMF)

Colocou-se uma pequena quantidade de sulfato de cobre anidro em um balão contendo DMF e agitou-se por três dias. Após filtração do sulfato de cobre, o solvente foi destilado sob pressão reduzida e coletou-se a fração de DMF que

[3] *The Merck Index*, Merck & CO., Inc., N. J., U.S.A., 9th ed.,1976.

apresentou P.E. 39 ºC/18-19 mmHg (lit[4]: 59 ºC/19 mmHg). O solvente foi guardado sobre peneira molecular 4 Å.

6.2.4. Brometo de tetraetilamônio (TEAB)

Secou-se TEAB em Abderhalden a vácuo por 4 horas, utilizando-se metanol como solvente. Em seguida, o TEAB foi guardado em dessecador a vácuo, na presença de pentóxido de fósforo.

Os demais solventes foram tratados com secantes usuais e destilados sob pressão ambiente, e os reagentes (Aldrich) usados sem purificação prévia.

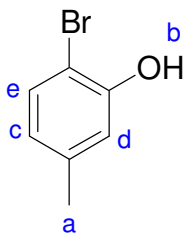
6.3 Parte sintética

6.3.1 Preparação de 2-bromo-5-metilfenol (**7**)

A preparação deste produto foi feita em duas etapas. Numa primeira etapa, 7,00 g (56,9 mmols) de 2-amino-5-metilfenol (**6**), 28 mL de água destilada e 28,0 mL de ácido bromídrico a 48 % foram introduzidos em um erlenmeyer de 125 mL, imerso em banho de gelo e sal. Essa mistura resfriada a 0 ºC e uma solução fria de 3,93 g (56,9 mmols) de nitrito de sódio em 15 mL de água destilada foram adicionadas lentamente, com agitação. Essa mistura foi mantida abaixo de 4 ºC. Em uma segunda etapa, em um erlenmeyer de 250 mL, foram introduzidos 4,55 g (31,7 mmols) de brometo de cobre(I) e 28,0 mL de ácido bromídrico a 48 %. Essa mistura foi imersa em banho de gelo e sal até que atingisse a temperatura de 0 ºC.

[4] Saunders, M.; Murray, R. W. The reaction of dichlorocarbene with amines. *Tetrahedron* **1960**, *11*, 1-10.

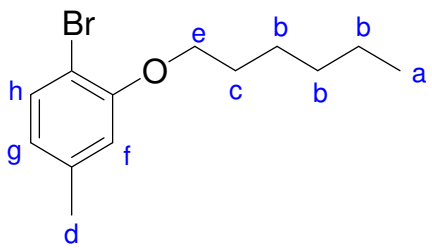
Nessa temperatura, a solução preparada na primeira etapa foi adicionada lentamente com agitação vigorosa. Após a adição, o meio reacional foi transferido para um balão de três bocas de 250 mL, dotado de agitação magnética e banho-maria, aquecida por 30 minutos, adicionando-se em seguida cerca de 70 mL de água destilada para a destilação por arraste a vapor. Extraiu-se o destilado com quatro porções de diclorometano e lavou-se em seguida com água. As frações orgânicas reunidas foram secadas com sulfato de magnésio. Filtrou-se o secante e rotoevaporou-se o solvente. Obtiveram-se 7,60 g (40,7 mmols, 71 %) de um produto pastoso amarelado.

	RMN de ^{1}H (δ, $CDCl_3$, TMS): 7,30 ppm (d, 1 H_e) 6,84 ppm (s, 1 H_d) 6,63 ppm (d, 2 H_c) 5,49 ppm (s, 1H_b) 2,27 ppm (s, 3 H_a)

6.3.2 Preparação de 1-bromo-2-hexiloxi-4-metilbenzeno (**5**)

Sob atmosfera inerte, 0,650 g (28,3 mmols) de sódio metálico foi adicionado a 14 mL de etanol absoluto em pequenas porções num balão de três bocas de 125 mL sob banho de gelo. Uma solução de 5,00 g (26,8 mmols) de 2-bromo-5-metilfenol (**7**) em 10,0 mL de etanol absoluto foi adicionada gota a gota e a mistura foi mantida sob agitação por 30 min. Em seguida, 7,05 g (42,8 mmols) de 1-bromohexano dissolvidos em 10,0 mL de etanol absoluto foram adicionados e a mistura foi mantida sob refluxo por 16 horas. O solvente foi removido, água foi adicionada e a mistura resultante foi extraída com diclorometano. A fase orgânica foi seca sob sulfato de

magnésio e o solvente foi removido. O produto foi destilado a vácuo (128 ºC / 5 mmHg, lit.[5]: 122 ºC / 3 mmHg), obtendo-se 5,60 g (20,7 mmols, 77 %) de um líquido límpido.

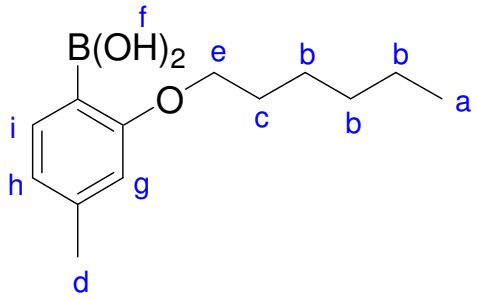
	RMN de ^{1}H (δ, $CDCl_3$, TMS): 7,36 ppm (d, 1 H_h) 6,68 ppm (d, 1 H_g) 6,60 ppm (dd, 1 H_f) 3,99 ppm (t, 2 H_e) 2,30 ppm (s, 3 H_d) 1,76-1,86 ppm (m, 2 H_c) 1,31-1,52 ppm (m, 6 H_b) 0,91 ppm (t, 3 H_a)

6.3.3 Preparação de ácido 2-hexiloxi-4-metilfenilborônico (4)

A primeira etapa para esta preparação consiste na introdução de 0,046 g (1,9 mmols) de raspas de magnésio, 1,5 mL de THF anidro e adição lenta de uma mistura 0,500 g (1,89 mmols) de 1-bromo-2-hexilóxi-4-metilbenzeno (**5**) em 1,5 mL de THF anidro em um balão de três bocas de 25 mL, previamente flambado, sob atmosfera inerte de N_2 seco, dotado de agitação magnética, condensador de refluxo, tubo secante e funil de adição equalizado. Após a adição, refluxou-se a mistura por 2 horas. Na etapa seguinte, em outro balão de três bocas de 50 mL, dotado de condensador de refluxo, tubo secante, agitação magnética, funil de adição

[5] Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Bazito, F. F. C.; Gruber, J. Physical and chemical characterization of poly(2-bromo-5-hexyloxy-*p*-phenylenevinylene) and poly(5,5'-dibromo-2,2'-bis-hexyloxy-4,4'-biphenylenevinylene) – comparison to related polymers. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *95*, 176-182.

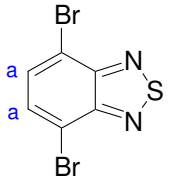
equalizado e banho de gelo seco, introduziram-se 0,383 g (3,69 mmols, 0,410 mL) de trimetilborato e 2,73 mL de THF anidro e esperou-se a temperatura atingir aproximadamente –12 ºC, para adicionar lentamente a solução preparada na primeira etapa, mantendo-se sempre a mesma temperatura. Em seguida, depois de toda a adição, deixou-se o meio reacional sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Após esse período, adicionou-se cuidadosamente uma solução aquosa de ácido sulfúrico diluído (1 %), extraiu-se três vezes com diclorometano e secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio. Após filtração e rotoevaporação do solvente, o produto foi recristalizado de hexano, obtendo-se 0,14 g (0,59 mmols, 31 %) de um sólido branco.

	RMN de ^{1}H (δ, $CDCl_3$, TMS): 7,72 ppm (d, 1 H_i) 6,84 ppm (d,1 H_h) 6,71 ppm (s,1 H_g) 6,17 ppm (s, 2 H_f) 4,06 ppm (t, 2 H_e) 2,37 ppm (s, 3 H_d) 1,78-1,91 ppm (m, 2 H_c) 1,26-1,51 ppm (m, 6 H_b) 0,880-0,951 ppm (t, 3 H_a)

6.3.4 Preparação de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (8)

Em um balão de 250 mL de três bocas, dotado de funil de adição de 60 mL, um condensador de refluxo, um agitador mecânico e banho de silicone, foram adicionados 5,00 g (36,7 mmols) de benzotiadiazol e 75 mL de $HBr_{(aq.)}$ a 47%. Uma

solução contendo bromo (17,6 g, 6,15 mL, 110,2 mmols) em 50 mL de $HBr_{(aq.)}$ foi adicionada muito lentamente. Depois de toda a adição do bromo, a solução foi mantida sob refluxo por 6 horas. Depois de resfriada à temperatura ambiente, uma solução saturada de $NaHSO_3$ foi adicionada para consumir completamente qualquer excesso de bromo. A mistura foi filtrada sob vácuo e lavada com água. O sólido foi então lavado uma vez com éter frio e seco sob vácuo. Obtiveram-se 9,75 g (33,2 mmols, 90 %) de um sólido amarelo pálido. P.F.: 183 – 185 ºC (lit[6].: 188 – 189 ºC). Cabe ressaltar que, numa tentativa de preparar o produto **8** empregando-se agitação magnética e 2,5 h de refluxo, obteve-se o produto com baixo rendimento, de consistência pastosa e escura, mesmo após tratamento com carvão ativo.

	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 7,73 ppm (s, 2 H_a)

6.3.5 Preparação de 4,7-bis-(2'-hexiloxi-4'-metilfenil)-2,1,3-benzotiadiazol (10)

A preparação do terfenilo envolveu uma pré-preparação do catalisador de paládio ($Pd(PPh_3)_4$) por meio de uma solução estoque de Na_2PdCl_4, envolvendo várias etapas a seguir.

[6] Edelmann, M. J.; Raimundo, J. M.; Utesch, N. F.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M. Dramatically enhanced fluorescence of heteroaromatic chromophores upon insertion as spacers oligo(triacetylene)s. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2195-2213.

O 1,2 dimetoxietano (DME) foi agitado durante um dia com cloreto estanhoso ($SnCl_2$) para remoção de peróxidos. Filtrou-se e, em seguida, destilou-se o solvente sob pressão ambiente, recolhendo a fração de P.E. 76 – 78 ^oC (lit.[7]: 79 ^oC).

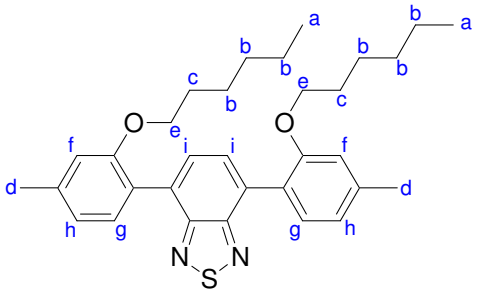
A solução estoque de $Na_2(PdCl_4)$ em solução etanólica foi preparada introduzindo-se, em um béquer alto de 15 mL, 0,398 g (6,80 mmol) de NaCl, 0,604 g (3,40 mmol) de $PdCl_2$, 5,0 mL de água e aqueceu-se esta mistura, com agitação magnética, até quase secura. Resfriou-se e adicionaram-se mais 5,0 mL de água, aquecendo-se até secura. Resfriou-se e adicionou-se etanol até dissolução do sólido e filtrou-se, recolhendo em balão volumétrico de 100 mL e completando o volume com etanol.

A preparação do catalisador $Pd(PPh_3)_4$ foi realizada transferindo-se 2,5 mL (0,085 mmol) da solução estoque de $Na_2(PdCl_4)$ para um béquer pequeno e aqueceu-se a 60 – 65 ^oC. Adicionou-se em seguida 0,134 g (0,511 mmol) de PPh_3. O aquecimento foi interrompido e adicionou-se uma gota de $N_2H_4.H_2O$. Agitou-se durante dois minutos e filtrou-se o sólido, lavando com pequenas porções de éter e secando, em trompa de vácuo, por dois minutos.

A preparação do terfenilo **10** foi iniciada introduzindo-se 0,839g (3,57 mmols) do ácido 2-hexiloxi-4-metilfenilborônico (**4**), 0,500g (1,70 mmols) de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**8**), solução de K_2CO_3 (9,0 g/31mL de água), 19 mL de DME em um balão de três bocas dotado de condensador de refluxo, e borbulhando-se N_2 na mistura durante 20 minutos. A seguir, adicionou-se 0,140g (0,114 mmols) de $Pd(PPh_3)_4$ recém-preparado, borbulhou-se N_2 durante dez minutos e, a seguir, refluxou-se a mistura por 10 horas. Após o refluxo, a mistura foi vertida em água e

[7] Butin, K. P.; Ismail, M. T.; Reutov, O. A. Electrochemical disk generation and ring identification of carbanions from organomercurials in acetonitrile *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 157-183.

extraída com diclorometano, e a fase orgânica, seca com sulfato de magnésio. Filtrou-se o secante, rotoevaporou-se o solvente, obtendo-se uma pasta preta que foi passada por coluna filtrante de alumina neutra. O solvente foi rotoevaporado, obtendo-se 0,840g (1,63 mmols, 96%) de um sólido verde amarelado. P.F. 145 – 152 ºC.

	RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, TMS): 7,70 ppm (d, 2 H_i) 7,48 ppm (d, 2 H_h) 6,91 ppm (d, 2 H_g) 6,67 ppm (s, 2 H_f) 3,98 ppm (t, 4 H_e) 2,44 ppm (s, 6 H_d) 1,54 ppm (m, 4 H_c) 1,19 ppm (m, 12 H_b) 0,80 ppm (m, 6 H_a)

Análise elementar:

P.M.: 516,74

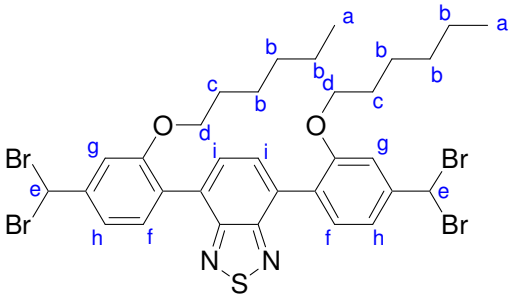
Calculado: C 74,38 %, H 7,80 %, N 5,42 %

Obtido: C 74,41 %, H 7,66 %, N 5,46 %

6.3.6 Preparação de 4,7-bis-(4'-dibrometil-2'-hexiloxifenil)-2,1,3-benzotiadiazol (11)

Em um balão de 50 mL de uma boca, previamente flambado, foram introduzidos 20 mL de tetracloreto de carbono, 0,500 g (0,969 mmol) do terfenilo **10**,

0,758 g (4,26 mmols) de NBS e 0,15 mg de peróxido de benzoíla, esses dois últimos previamente secos sobre pentóxido de fósforo por uma noite em um dessecador sob vácuo. A mistura foi aquecida por aproximadamente 3 horas sob iluminação de uma lâmpada de 500 W. Filtrou-se para remover a succinimida. Rotoevaporou-se o solvente e recristalizou-se de hexano e acetato de etila. Obteve-se 0,293g (0,352 mmol, 45%) de um composto pastoso amarelo.

	RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, TMS): 8,08 ppm (d, 2H_i) 7,61 ppm (d, 2 H_h) 7,32 ppm (s, 2H_g) 7,12 ppm (d, 2H_f) 6,72 ppm (s, 2 H_e) 4,05 ppm (t, 4 H_d) 1,61 ppm (m, 4 H_c) 0,192 ppm (m, 12 H_b) 0,810 ppm (m, 6 H_a)

Voltametria cíclica:

Quatro ondas catódicas, sendo a mais negativa em –1,80 V *vs.* Ag/AgBr.

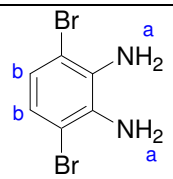
6.3.7 Preparação de poli(4,7-bis(2-hexiloxifenil)-2,1,3-benzotiadiazol-*p*-fenilenovinileno) (1)

O polímero foi obtido por meio de uma eletrólise utilizando-se o sistema solvente/eletrólito DMF/TEAB 0,1 mol.L^{-1}, no qual foi dissolvido o produto **11**

(0,500 g, 0,601 mmol). O potencial empregado foi de –1,80 V *vs*. Ag/AgBr, sendo a eletrólise interrompida após a passagem de carga de $2{,}64.10^{-3}$ F. Com a ajuda de uma pipeta, retirou-se a solução de DMF juntamente com o polímero solúvel nessa solução, adicionou-se água e extraiu-se com diclorometano, resultando em 0,222 g (0,433 mmol, 72%) de um polímero pastoso.

6.3.8 Preparação de 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina (**16**)

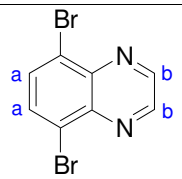
A uma suspensão de 1,00 g (3,40 mmols) de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**8**) em 34,0 mL de etanol contida em um balão de 50 mL dotado de um condensador de refluxo com tubo secante e sob agitação magnética, foram adicionados 2,28 g (60,0 mmols) de $NaBH_4$ muito lentamente com a ajuda de uma bexiga. Durante a adição, o balão estava sob banho de gelo e sal e, após a adição, a mistura foi agitada por 20 h à temperatura ambiente. Em seguida, rotoevaporou-se o solvente, adicionou-se água, e a mistura foi extraída com diclorometano. Lavou-se uma vez com solução saturada de NaCl e secou-se com sulfato de magnésio. Filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente. Foi obtida uma massa de 0,780 g (2,93 mmols, 86 %) de um sólido alaranjado. P.F.: 83 – 85 ºC (lit.[8] P.F.: 87 – 89 ºC).

	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 6,85 ppm (s, 2 H_b) 3,31 ppm (s, 4 H_a)

[8] Aldakov, D.; Anzenbacher Jr., P. Dipyrrolyl quinoxalines with extended chromophores are efficient fluorimetric sensors for pyrophosphate. *Chem. Comm.* **2003**, *12*, 1394-1395.

6.3.9 Preparação de 5,8-dibromoquinoxalina (**17**)

Uma solução aquosa de glioxal (40 %, 0,825 g, 5,61 mmols) em 15,0 mL de etanol foi adicionada lentamente, gota a gota, com o auxílio de um funil de adição equalizado de 25 mL em um balão de 100 mL dotado de condensador de refluxo e tubo secante, contendo 23,0 mL de etanol e 1,50 g (5,61 mmols) de 3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina (**16**). A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecimento a uma temperatura de 67 ºC por 5 horas. Rotoevaporou-se o solvente e, em seguida, extraiu-se com diclorometano. Secaram-se as fases orgânicas com sulfato de magnésio, filtraram-se, eliminou-se o solvente, obtendo-se 0,863 g (3,00 mmols, 53 %) de um sólido marrom claro.

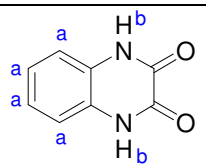
	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 9,02 ppm (s, 2 H_b) 8,00 ppm (s, 2 H_a)

6.3.10 Tentativa para preparação do terfenilo (**18**)

Para a tentativa de obtenção do composto **18**, foi utilizado o mesmo procedimento descrito para o produto **10**. Utilizou-se 0,859 g (3,65 mmols) do ácido fenil borônico (**4**), 0,500g (1,74 mmols) do haleto de arila (**17**), uma solução de carbonato de potássio de 9,0 g/37 mL de água, 15 mL de DME e 0,128 g (0,111 mmol) do catalisador $Pd(PPh_3)_4$. Fizeram-se várias tentativas para isolar o produto principal.

6.3.11 Preparação de 1,4-dihidro-quinoxalina-2,3-diona (**21**)

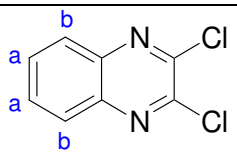
Uma solução de *o*-fenilenodiamina (2,00 g, 18,5 mmols) e ácido oxálico (2,42 g, 26,9 mmols) em ácido clorídrico (4 M, 60,0 mL) foi introduzida num balão de uma boca de 100 mL, dotado de condensador de refluxo e agitação magnética. A mistura foi mantida sob refluxo por 8 horas. A solução resultante foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada, e o filtrado foi lavado com água fria (75 mL). Foram obtidos 2,86 g (17,7 mmols, 95 %) de um sólido branco azulado.

	RMN de ^{1}H (δ, DMSO): 11,9 ppm (s, 2 H_b) 7,08-7,09 ppm (m, 4 H_a)

6.3.12 Preparação de 2,3-dicloroquinoxalina (**22**)

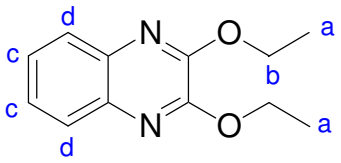
Em um balão de uma boca de 25 mL, 1,00 g (6,17 mmols) de 1,4-dihidro-quinoxalina-2,3-diona (**21**) foi adicionado a uma mistura de 3,6 mL de cloreto de tionila e 0,13 ml de DMF. A suspensão foi refluxada por 20 minutos e mais 6,7 mL de cloreto de tionila e 0,27 mL de DMF foram adicionados. Depois do refluxo adicional de 1,5 horas, formou-se uma solução clara. Terminada a reação, removeu-se por destilação o cloreto de tionila restante e, em seguida, adicionou-se água e extraiu-se com diclorometano. Secou-se com sulfato de magnésio, filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente. Obteve-se 0,962 g (4,84 mmols, 78%) de um sólido de P.F. de 148 – 151 ºC (lit.[9]: 148 – 150 ºC).

[9] Podsiadly, R. Synthesis and photochemical reaction of novel, visible-wavelength oxidizable polymerization sensitizer based on the 12H-quinoxalino[2,3-b][1,4]benzothiazine skeleton. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, 202, 115-121.

	RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, TMS): 8,04 ppm (dd, 2 H_b) 7,81 ppm (dd, 2 H_a)

6.3.13 Preparação de 2,3-dietoxiquinoxalina (**23**)

Uma solução de 0,500g (2,52 mmols) de 2,3-dicloroquinoxalina (**22**) em 7,5 mL de etanol seco foi misturada a uma solução preparada de 0,125 g (5,43 mmols) de sódio em 7,5 mL de etanol. A mistura foi refluxada por 3,5 horas. Verteu-se em água e extraiu-se com diclorometano. Secou-se com sulfato de magnésio, filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente. Obteve-se 0,542 g (2,49 mmols, 99%) de um sólido com P.F. de 78 ºC (lit[10]: 78 ºC).

	RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, TMS): 7,74 ppm (dd, 2 H_d) 7,46 ppm (dd, 2 H_c) 4,63 ppm (q, 4 H_b) 1,55 ppm (t, 6 H_a)

6.3.14 Tentativa para preparação de 2,3-dicloro-5,8-dibromoquinoxalina (**19**)

Em um balão de 50 mL de três bocas, dotado de um funil de adição de 10 mL, um condensador de refluxo e um agitador mecânico, banho de silicone, foram adicionados 0,460 g (2,31 mmols) de 2,3-dicloroquinoxalina (**22**) e 5,0 mL de HBr 47%. Uma solução contendo 1,10 g (6,94 mmols) de bromo em 5,0 mL de HBr foi adicionada muito lentamente. Depois de toda a adição de bromo, a solução foi

[10] Gowenlock, A. H.; Newbold, G. T.; Spring, F. S. Syntheses of 2-monosubstituted and 2:3-disubstituted quinoxalines. *J. Chem. Soc.* **1945**, 622-645.

mantida sob refluxo por 6 horas. Depois de resfriada, uma solução saturada de $NaHSO_3$ foi adicionada. A mistura foi filtrada sob vácuo e lavada com água. O sólido foi então lavado uma vez com éter e seco sob vácuo. Obteve-se um produto cujo espectro de RMN de ^1H mostrou que pode ter formado o 6,7-dibromo-1,4-dihidro-2,3-quinoxalinadiona ou o 5,8-dibromo-1,4-dihidroquinoxalinadiona. RMN de ^1H ($CDCl_3$, TMS): 12,0 δ (s); 7,36 (s); 3,43 (s).

6.3.15 Segunda tentativa para preparação do produto (**19**)

Em um balão seco de 25 mL foram introduzidos 7,0 mL de CCl_4, 0,100 g (0,503 mmol) de 2,3-dicloroquinoxalina (**22**), 0,197 g (1,11 mmols) de NBS e 0,15 mg de peróxido de benzoíla. O procedimento seguido foi o mesmo para a obtenção do produto **11**. O espectro de RMN de ^1H obtido mostra que não ocorreu a reação visto que o espectro é o mesmo obtido para o produto de partida. RMN de ^1H ($CDCl_3$, TMS): 8,06 δ (dd); 7,83 δ (dd).

6.3.16 Tentativa para preparação de 2,3-dietoxi-5,8-dibromoquinoxalina (**20**)

Em um balão de 50 mL de três bocas, dotado de um funil de adição de 10 mL, um condensador de refluxo e um agitador mecânico, banho de silicone, foram adicionados 0,542 g (2,49 mmols) de 2,3-dietoxiquinoxalina (**23**) e 5,0 mL de HBr 47%. Uma solução contendo 1,20 g (7,51 mmols) de bromo em 3,40 mL de HBr foi adicionada muito lentamente. Depois de toda a adição de bromo, a solução foi mantida sob refluxo por 6 horas. Depois de resfriada, uma solução saturada de $NaHSO_3$ foi adicionada. A mistura foi filtrada sob vácuo e lavada com água. O sólido

foi então lavado uma vez com éter e seco sob vácuo. Pelo espectro de RMN de ^{1}H, em DMSO, não se observou a formação do produto desejado. Pode ter ocorrido uma bromação em todas as posições no anel aromático, fazendo com que não houvesse sinal na região dos aromáticos.

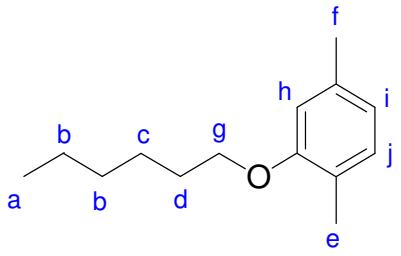
6.3.17 Segunda tentativa para preparação do produto 20

Seguindo o mesmo procedimento para obtenção do produto **11**, usou-se um balão de 25 mL, 12,5 mL de CCl_4, 0,200 g (0,917 mmol) de 2,3-dietoxiquinoxalina (**23**), 0,359 g (2,02 mmols) de NBS e 0,15 mg de peróxido de benzoíla. O espectro de RMN de ^{1}H permite constatar que não houve formação do produto desejado, pois o sinal correspondente ao próton do anel aromático não aparece. RMN de ^{1}H (DMSO): 7,92 δ (dd); 7,63 δ (dd); 7,34 δ (q).

6.3.18 Preparação de 2,5-dimetil-*n*-hexiloxibenzeno (**25**)

Em um balão de três bocas de 50 ml, dotado de funil de adição equalizado, condensador de refluxo, tubo secante e agitação magnética, foram introduzidos 650 mg (28,3 mmols) de sódio metálico e 15 mL de etanol absoluto. Após todo o sódio ter reagido, foi adicionada uma solução de 3,29 g (27,0 mmols) de 2,5-dimetilfenol (**26**) e 5,0 mL de etanol absoluto, permanecendo sob agitação por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados, lentamente, 6,00 mL (42,8 mmols) de brometo de *n*-hexila em 15 mL de etanol, utilizando-se o funil de adição equalizado. Após a total adição, o meio reacional foi mantido sob refluxo por 26 horas. Rotoevaporou-se o etanol, adicionou-se água e em seguida foi feita extração

utilizando-se diclorometano. Secou-se com sulfato de magnésio, filtrou-se e o solvente foi rotoevaporado, obtendo-se um líquido amarelo que foi destilado sob pressão reduzida (112 ºC / 2 mmHg, lit[11]: 122 ºC / 5 mmHg), resultando em 4,61 g (22,3 mmols, 83%) de um líquido incolor.

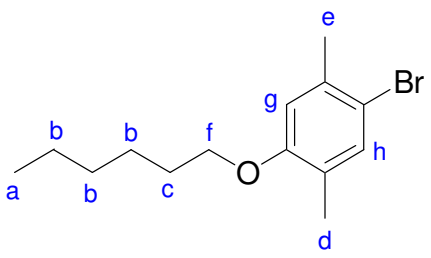
	RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, TMS): 6,98 ppm (d, 1 H_j) 6,64 ppm (d, 1 H_i) 6,62 ppm (s, 1 H_h) 3,92 ppm (t, 2 H_g) 2,30 ppm (s, 3 H_f) 2,17 ppm (s, 3 H_e) 1,76-1,80 ppm (m, 2 H_d) 1,42-1,50 ppm (m, 2 H_c) 1,31-1,39 ppm (m, 4 H_b) 0,904 ppm (t, 3 H_a)

6.3.19 Preparação de 2,5-dimetil-4-bromo-*n*-hexiloxibenzeno (**27**)

Em um balão de 25 mL dotado de condensador de refluxo, tubo secante, funil de adição equalizado e agitação magnética, foram introduzidos 4,49 g (21,8 mmols) de 2,5-dimetil-*n*-hexiloxibenzeno (**25**) e 1,0 mL de piridina. Pelo funil de adição, foram adicionados 1,35 mL (26,1 mmols) de bromo seco, permanecendo o meio reacional por 2 horas em banho de água. Após esse tempo, água foi adicionada e a mistura resultante foi extraída com diclorometano. A fase orgânica foi seca sob

[11] Gurge, R. M.; Sarker, A.; Lahti, P. M.; Hu, B.; Karasz, F. E. Red light emitting "push-pull" disubstituted poly(1,4-phenylenevinylenes). *Macromolecules* **1994**, 29, 4287-4292

sulfato de magnésio, filtrou-se e o solvente foi removido. Obteve-se um óleo, que foi recristalizado de etanol, resultando em 4,06 g (14,2 mmols, 65%) de um sólido branco, cujo P.F. foi de 30 – 35 ºC (lit.[10]: 45 – 45,5 ºC).

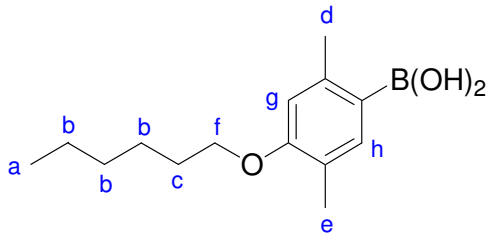
	RMN de ^{1}H (CDCl3, TMS): 7,27 ppm (s, 1 H_h) 6,89 ppm (s, 1 H_g) 3,98 ppm (t, 2 H_f) 2,31 ppm (s, 3 H_e) 2,14 ppm (s, 3 H_d) 1,76-1,81 ppm (m, 2H_c) 1,34-1,52 ppm (m, 6 H_b) 0,93 ppm (m, 3 H_a)

6.3.20 Preparação de ácido 4-hexiloxi-2,5-dimetilfenilborônico (**28**)

Em um balão de três bocas de 250 mL dotado de condensador de refluxo com tubo secante, funil de adição equalizado, nitrogênio e agitação magnética, introduziram-se 20,0 mL de THF e 0,360 g (14,8 mmols) de magnésio em raspas. Sob refluxo, pelo funil de adição foi introduzida lentamente uma solução de 4,00 g (14,0 mmols) de 2,5-dimetil-4-bromo-*n*-hexiloxibenzeno (**27**) em 10,0 mL de THF. O refluxo e a agitação foram mantidos por 2 horas após o término da adição da solução.

Em outro balão de 250 mL dotado de condensador de refluxo, tubo secante, funil de adição, sob atmosfera de nitrogênio, banho de gelo seco e agitação magnética foi adicionada uma solução de 3,24 mL (28,4 mmols) de trimetilborato em

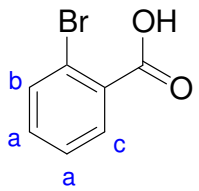
18,5 mL de THF. O conteúdo do primeiro balão foi transferido para o funil de adição e gotejado lentamente sobre a solução de trimetilborato. Após a adição, o sistema foi deixado à temperatura ambiente e mantido sob agitação por 20 minutos, seguido por uma hora de refluxo. Depois disso, foram acrescentados 10,5 mL de solução aquosa de ácido clorídrico a 50% e extraiu-se com diclorometano. Secou-se com sulfato de magnésio, filtrou-se e removeu-se o solvente. Recristalizou-se de água destilada, obtendo-se 2,10 g (8,41 mmols, 60 %) de um sólido branco.

	RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, TMS): 7,96 ppm (s, 1 H_h) 7,36 ppm (s, 1 H_g) 4,03 ppm (t, 2 H_f) 2,78 ppm (s, 3 H_e) 2,51 ppm (s, 3 H_d) 2,24 ppm (m, 2 H_c) 1,57 ppm (m, 6 H_b) 0,918 ppm (t, 3 H_a)

6.3.21 Preparação de ácido *o*-bromobenzoico (**31**)

Em um balão de uma boca de 500 mL dotado de agitação magnética com banho de água, gelo e sal, foram introduzidos 10,0 g (73,0 mmols) de ácido antranílico (**30**) e uma solução de 18,0 mL de ácido bromídrico em 70,0 mL de água destilada. Adicionou-se lentamente, com o auxílio de uma pipeta, uma solução de 5,20 g (74,3 mmols) de nitrito de sódio em 18,0 mL de água destilada resfriada em banho de gelo e água. Em outro balão de 1 L, dotado de agitação magnética, foram introduzidos 18,2 g (73,7 mmols) de $CuSO_4.5H_2O$, 21,3 g (0,153 mol) de $NaBr.2H_2O$

e 36 mL de água destilada, sendo o sistema aquecido até a ebulição. Foi adaptado um condensador de refluxo e foram adicionados 10,2 g de cobre em pó e 75 mL de ácido bromídrico concentrado (48%). O sistema foi mantido sob refluxo por 15 minutos até a solução apresentar-se incolor, sendo transferido, em seguida, para um béquer num banho de água, gelo e sal sob agitação. O produto do primeiro balão obtido pela diazotação foi transferido para o béquer lentamente com o auxílio de uma pipeta. Após a adição, o meio reacional foi aquecido brandamente, sob agitação até a precipitação do produto. O conteúdo do béquer foi filtrado sob vácuo e o precipitado foi lavado com pequenas porções de água gelada. O sólido foi recristalizado de tolueno, lavado com benzeno gelado e seco em estufa. Foram obtidos 7,80 g (39,0 mmols, 53%) do ácido de P.F. 147 – 149 ºC (lit[12]: 150 ºC).

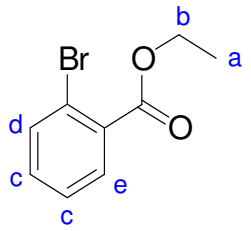
	RMN de ^1H ($CDCl_3$, TMS): 8,01 ppm (m, $1H_c$) 7,72 ppm (m, 1 H_b) 7,40 ppm (m, 2 H_a)

6.3.22 Preparação de *o*-bromobenzoato de etila (**29**)

Em um balão de três de bocas de 50 mL, dotado de condensador de refluxo, tubo secante, funil de adição e agitação, foram introduzidos 2,00 g (10,6 mmols) de ácido *o*-bromobenzoico (**31**) e 12,0 mL de éter dietílico. Pelo funil de adição, adicionou-se lentamente 1,60 mL (22,0 mmols) de $SOCl_2$, sendo em seguida o sistema mantido sob refluxo por 4 horas. O excesso de $SOCl_2$ e o solvente foram removidos por destilação. Em seguida, 20 mL de etanol foram gotejados lentamente;

[12] Weast, R. C. Handbook of Chemistry and Physics, 57th ed., CRC Press, p. C-185, 1976-77.

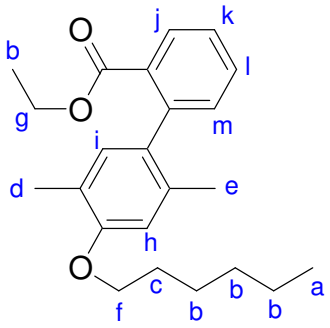
após mais 4 horas de refluxo, o etanol foi removido por rotoevaporação e adicionou-se diclorometano. A solução foi lavada com solução aquosa de $NaHCO_3$ e extraída três vezes com diclorometano. Secou-se com sulfato de magnésio, filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente. O produto foi destilado sob pressão reduzida, obtendo-se 1,74 g (7,61 mmols, 72%) de um óleo. P.F. 140 – 144 ºC/ 18 mmHg (lit.[13]: 117 ºC/17 mmHg).

	RMN de ^1H ($CDCl_3$, TMS): 7,79 ppm (m, 1 H_e) 7,65 ppm (m, 1 H_d) 7,33 ppm (m, 2 H_c) 4,40 ppm (q, 2 H_b) 1,40 ppm (t, 3 H_a)

6.3.23 Preparação de 4'-hexiloxi-2',5'-dimetil-2-carbetoxibifenilo (**32**)

Por se tratar de uma reação de acoplamento, o produto **32** foi preparado seguindo o mesmo procedimento experimental utilizado para preparar os produtos **10** e **18**, ou seja, um acoplamento de Suzuki. Utilizou-se de 0,570 g (2,28 mmols) do ácido 4-hexiloxi-2,5-dimetilfenilborônico (**28**), 0,500 g (2,18 mmols) do *o*-bromobenzoato de etila (**29**), uma solução de carbonato de potássio de 2,0 g/7,0 mL de água, 8,0 mL de DME e 0,0760 g (0,0658 mmol) do catalisador $Pd(PPh_3)_4$. Obteve-se 0,799 g (2,26 mmols, 98%) do produto, um líquido claro viscoso.

[13] Marvel, C. S.; Johnston, H. W.; Meier, J. W.; Mastin, T. W.; Whitson, J.; Himel, C. M. The dissociation of hexaarylethanes. XVI. Alkyl and halogen derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 914.

	RMN de ^1H ($CDCl_3$, TMS): 7,91 ppm (d, 1 H_m) 7,50 ppm (m, 3 $H_{j,k,l}$) 6,85 ppm (s, 1 H_i) 6,67 ppm (s, 1 H_h) 4,09 ppm (m, 2 H_g)* 3,70 ppm (t, 2 H_f)* 2,18 ppm (s, 3 H_e) 2,03 ppm (s, 3 H_d) 1,81 ppm (m, 2 H_c) 1,39 ppm (m, 9 H_b) 1,01 ppm (t, 3 H_a) *essas atribuições podem estar invertidas

Análise elementar

P.M.: 354,49

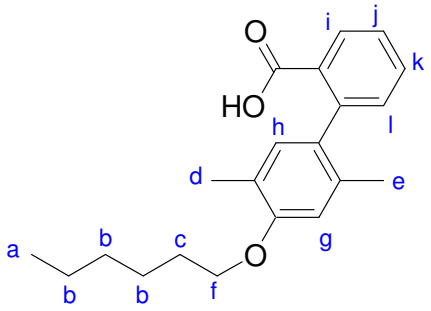
Calculado: C 77,93 %, H 8,53 %

Obtido: C 78,04 %, H 8,54 %

6.3.24 Preparação de ácido 4'-hexiloxi-2',5'-dimetil-bifenilo-2-carboxílico (**34**)

Para a preparação do produto (**34**), fez-se reação de hidrólise utilizando-se 4'-hexiloxi-2',5'-dimetil-2-carbetoxibifenilo (**32**). Uma solução de 0,500 g (1,46 mmol) de **32** e 2,78 g de NaOH em 6,0 mL de etanol e 12 mL de água foi refluxada por 20 horas. Após o término da reação, jogou-se solução de HCl até neutralização, extraiu-se com diclorometano, lavou-se com água e deixou-se secar com $MgSO_4$. Filtrou-se

e rotoevaporou-se o solvente. Obteve-se 0,471 g (1,45 mmol, 99 %) de um sólido marrom. P.F.: 89,5 – 90,5 ºC.

	RMN de ^{1}H ($CDCl_3$, TMS): 8,00 ppm (d, 1 H_l) 7,52 ppm (m, 2 $H_{j,k}$) 7,20 ppm (d, 1 H_i) 6,87 ppm (s,1 H_h) 6,66 ppm (s, 1 H_g) 3,97 ppm (t, 2 H_f) 2,18 ppm (s, 3H_e)* 2,04 ppm (s, 3 H_d)* 1,82 ppm (m, 2 H_c) 1,35-1,50 ppm (m, 6 H_b) 0,918 ppm (t, 3 H_a) *essas atribuições podem estar invertidas

Análise elementar

P.M.: 326,44

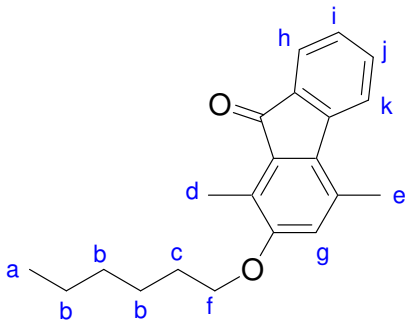
Calculado: C 77,27 %, H 8,03 %

Obtido: C 77,11 %, H 8,02 %

6.3.25 Preparação de 2-hexiloxi-1,4-dimetilfluorenona (33)

Inicialmente, preparou-se o ácido polifosfórico (APP). Em um erlenmeyer de 50 mL, dotado de agitação magnética e banho de silicone a 90 ºC, foram

introduzidos 9,70 g de P_2O_5 em 10,3 g de ácido fosfórico, mantendo-se sob agitação por 3,5 horas. Em um balão de 100 mL, dotado de banho de silicone e agitação magnética, foram introduzidos 0,500 g (1,53 mmols) do ácido **34** e o APP pré-preparado. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento de 80 ºC por 15 horas e a 90 ºC por mais 7 horas. Ao término da reação, jogou-se lentamente em água e extraiu-se com diclorometano. Lavou-se uma vez com água, duas vezes com uma solução de base (1 M), mais uma vez com água, uma vez com solução de ácido acético e mais duas vezes com água. Secou-se com sulfato de magnésio, filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente. Obteve-se 0,416 g (1,35 mmols, 88%) de um sólido amarelo alaranjado. P.F.: 73 – 74 ºC.

	RMN de ^1H ($CDCl_3$, TMS): 7,72 ppm (d, 1 H_k) 7,62 ppm (t, 1 H_j) 7,51 ppm (t, 1 H_i) 7,20 ppm (d, 1 H_h) 6,58 ppm (s, 1 H_g) 3,95 ppm (t, 2 H_f) 2,50 ppm (s, 6$H_{d,e}$) 1,82 ppm (m, 2 H_c) 1,33-1,50 ppm (m, 6 H_b) 0,915 ppm (t, 3 H_a)

Análise elementar:

Calculado: C 81,78 %, H 7,84 %.

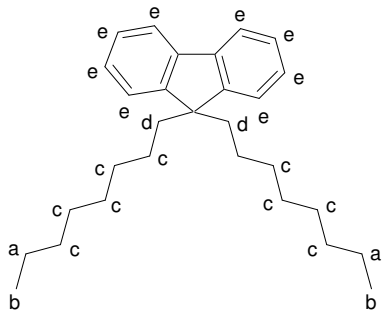
Obtido: C 80,99 %, H 7,86 %.

6.3.26 Preparação de 1,4-bis-dibromometil-2-hexiloxi-9-fluorenona (**35**)

Em um balão de uma boca de 25 mL, dotado de condensador de refluxo e tubo secante previamente flambados, foram introduzidos 15 mL de tetracloreto de carbono, 0,126 g (0,409 mmol) de fluorenona (**33**), 0,306 g (1,718 mmol) de NBS e 0,150 mg de peróxido de benzoíla. A mistura foi aquecida por 4 h sob iluminação de lâmpada halógena de 500 W. O mesmo tratamento dado para a obtenção do produto **11** foi dado para a obtenção deste produto. Obteve-se 0,219 g de um sólido alaranjado.

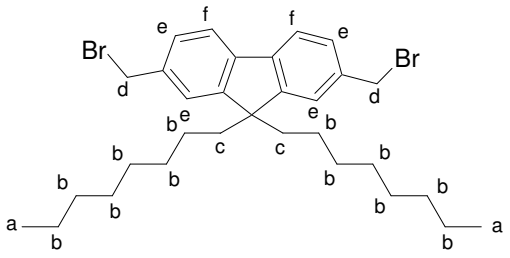
6.3.27 Preparação de 9,9-di-*n*-octil-fluoreno (38)

Em um balão de 100 mL foram adicionados *n*-bromooctano (7,66 g, 39,7 mmols), 3 g de cloreto de benziltrietilamônio (TEBAC) e fluoreno (**37**) (3,0 g, 18,0 mmols) em 30 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) e uma solução de NaOH (12,5 M, 7,5 mL). O sistema foi mantido sob agitação magnética por sete dias à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se água ao sistema e extraiu-se com diclorometano. A fase orgânica foi lavada com 18 mL de solução de HCl 1 M, seis vezes com água destilada, e secou-se com sulfato de magnésio anidro. Filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente e manteve-se em dessecador. Obtiveram-se 5,81 g (14,9 mmols, 83 %) de um óleo amarelado.

	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 0,61 ppm (m, 4Ha) 0,81 ppm (t, $6H_b$) 1,03-1,28 ppm (m, $20H_c$) 1,99-1,91 ppm (t, $4H_d$) 7,34 ppm (m, $4H_e$) 7,68 ppm (m, $4H_e$)

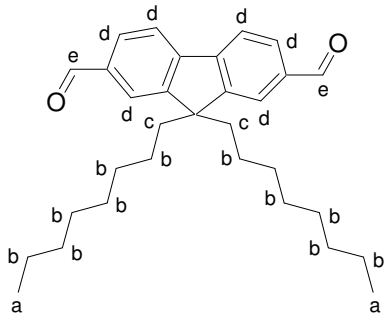
6.3.28 Preparação de 2,7-bis-(bromometil)-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (39)

Em um balão de 50 mL, adicionaram-se 9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**38**) (2,25 g, 5,77 mmols), paraformaldeído (1,73 g, 57,5 mmols) e HBr 30 % em ácido acético (15 mL). O sistema foi mantido a 80 ºC por 24 horas sob agitação magnética. Em seguida, foi adicionada solução saturada de bicarbonato de sódio e extraiu-se com diclorometano. Secou-se com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente. Depois de mantido em dessecador, obtiveram-se 2,0 g de uma mistura dos compostos mono e dibromometilado. A mistura passou por coluna de sílica-gel com *n*-hexano, obtendo-se 1,08 g (1,87 mmol, 32 %) de um óleo incolor.

	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 0,81 ppm (t, $6H_a$) 1,04-1,28 ppm (m, $24H_b$) 1,94 ppm (t, $4H_c$) 4,68 ppm (s, $4H_d$) 7,33-7,45 ppm (m, $4H_e$) 7,64 ppm (d, $2H_f$)

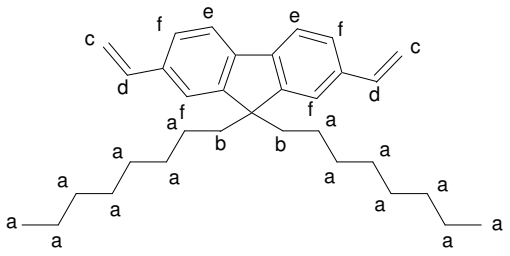
6.3.29 Preparação de 2,7-diformil-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (40)

Em um balão de 250 mL submerso em banho de silicone, foram introduzidos 2,7-bis-(bromometil)-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**39**) (2,50 g, 4,318 mmols), bicarbonato de sódio (10,83 g, 129 mmols) e DMSO (140 mL). O sistema foi mantido sob agitação magnética a 115 ºC por 5 horas. Extraiu-se a fase orgânica com diclorometano e lavou-se dez vezes com solução saturada de cloreto de amônio. Secou-se com sulfato de magnésio. Filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente e deixou-se em dessecador, obtendo-se 0,965 g (2,16 mmol, 50 %) de um óleo.

	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 0,81 ppm (t, $6H_a$) 0,90-1,25 ppm (m, $24H_b$) 2,06 ppm (t, $4H_c$) 7,92 ppm (m, $6H_d$) 10,10 ppm (s, $2H_e$)

6.3.30 Preparação de 2,7-dietenil-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (41)

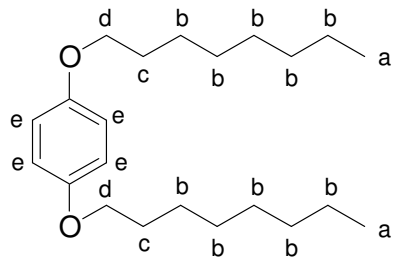
Em um balão de três bocas de 50 mL dotado de funil de adição, foram introduzidos 2,7-di-formil-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**40**) (0,965 g, 2,16 mmols), brometo de trifenil-metil-fosfônio (TMP) (1,857 g, 5,20 mmols) e THF anidro (30 mL) na presença de nitrogênio. Adicionou-se *t*-butóxido de potássio em THF (1M, 6,18 mL) gota a gota a 0 ºC e sob agitação. Manteve-se sob agitação magnética à temperatura ambiente por 8 horas. Verteu-se em água destilada e extraiu-se com *n*-hexano. Secou-se com sulfato de magnésio, filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente. Purificou-se o produto por meio de coluna de sílica-gel com *n*-hexano. Obteve-se 0,371 g (0,84 mmol, 68 %) de um óleo.

	RMN de ^{1}H (δ, $CDCl_3$, TMS): 0,50-1,30 ppm (m, 30 H) 1,91-1,99 ppm (m, 4H) 5,25 ppm (d, 2H) 5,80 ppm (d, 2H) 6,80 ppm (d, 2H) 7,34-7,40 ppm (m, 4H) 7,62 ppm (d, 2H)

6.3.31 Preparação de 1,4-dioctilóxi-benzeno (42)

Em um balão de 250 mL, adicionaram-se *n*-bromooctano (36,6 g, 0,189 mol) dissolvido em 100 mL de etanol, hidroquinona (**43**) (10,0 g, 90,8 mmols) e 11,0 g de hidróxido de potássio. Manteve-se sob refluxo por 4 horas. Rotoevaporou-se o solvente, verteu-se em água (100 mL) e extraiu-se com diclorometano. Lavou-se

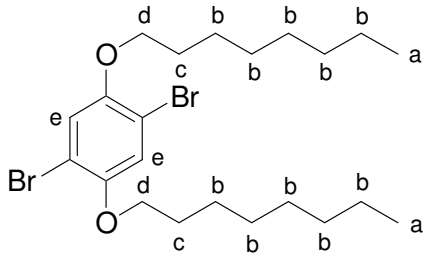
com água e deixou-se a fase orgânica secar sobre sulfato de magnésio. Filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente, e recristalizou-se de etanol. Deixou-se secar no dessecador a vácuo sobre hidróxido de potássio. Foram obtidos 14,9 g (44,5 mmol, 49 %) de um sólido branco. P.F.: 53-55 ºC (lit.[14]: 56-59 ºC e lit.[15]:49-50 ºC).

	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 0,88 ppm (t, $6H_a$, J = 6,1 Hz) 1,30 ppm (m, 20 H_b) 1,75 ppm (m, $4H_c$) 3,89 ppm (t, $4H_d$, J = 6,6 Hz) 6,82 ppm (s, $4H_e$)

6.3.32 Preparação de 1,4-bromo-2,5-dioctilóxi-benzeno (44)

Em um balão de 250 mL, adicionaram-se bromo líquido (1,0 g, 6,26 mmol), dioctilóxi-benzeno (**42**) (1,0 g, 2,99 mmol) e clorofórmio. Manteve-se a mistura a 0 ºC por 8 horas sob agitação magnética. Realizou-se uma extração com solução saturada de metabissulfito de sódio e secou-se com sulfato de magnésio anidro. Filtrou-se e em seguida rotoevaporou-se o solvente. Recristalizou-se com metanol e deixou-se no dessecador a vácuo, obtendo-se 1,10 g (2,23 mmol, 75 %) de um sólido branco.

[14] Aldrich Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment, 2005-2006.
[15] van Hutten, P. F.; Krasnikov, H. –J.; Hadziionnou, G. Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem. Phys.* **1999**, *241*, 139-154.

	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 0,91 ppm (t, $6H_a$) 1,28-1,30 ppm (m, $20H_b$) 1,70-1,86 ppm (m, $4H_c$) 3,94 ppm (t, $4H_d$) 7,08 ppm (s, $2H_e$)

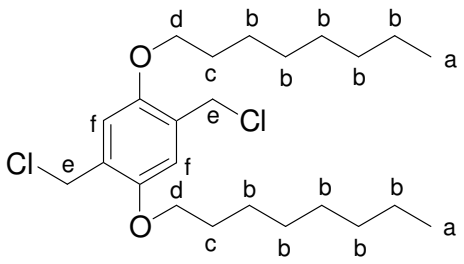
6.3.33 Preparação do polímero poli(9,9-dioctilfluoreno-2,5-dioctiloxifenilenovinileno (36)

Em um balão de 50 mL, foram adicionados 2,7-dietenil-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**41**) (0,371 g, 0,838 mmol), 1,4-bromo-2,5-diooctilóxi-benzeno (**44**) (0,413 g, 0,838 mmol), acetato de paládio (6 mg, 0,0269 mmol) e fosfato de *o*-toluil (0,127 g, 0,24 mmol) em DMF (15 mL e 3 mL). Manteve-se o sistema sob agitação magnética à temperatura ambiente por 100 horas. Foi feita a precipitação usando-se três alíquotas de uma solução de 200 mL de metanol com 20 mL de HCl 2 M. Lavou-se 10 vezes com DMF, secou-se com sulfato de magnésio anidro.

6.3.34 Preparação de 1,4-bis-clorometil-2,5-dioctilóxi-benzeno (45)

Em um balão de 50 mL, foi adicionado éter (**42**) (1,97g, 5,89 mmol) a uma mistura de dioxano (17 mL), solução aquosa de formalina (37 %, 3,50 mL) e ácido clorídrico conc. (37 %, 2,50 mL), saturado com HCl gasoso. A mistura foi mantida a 60 – 70 ºC com contínua introdução de HCl gasoso por 9 horas. Depois de fria, gelo/água (60 mL) foram adicionados, e o precipitado foi filtrado. Recristalizou-se de

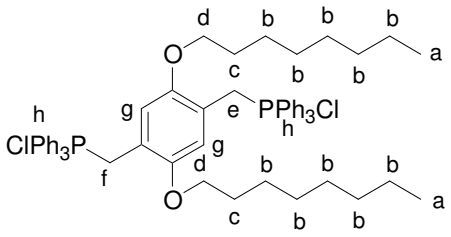
hexano. Obteve-se 1,32 g (3,06 mmol, 52 %) de um sólido branco. P.F.: 77,8 – 78,8 ºC (lit.[16]: 80 ºC).

	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 0,89 ppm (t, $6H_a$) 1,30 ppm (m, $20H_b$) 1,79 ppm (m, $4H_c$) 3,98 ppm (t, $4H_d$, J = 6,1 Hz) 4,63 ppm (s, $4H_e$) 6,91 ppm (s, $2H_f$)

6.3.35 Preparação do sal de fosfônio (46)

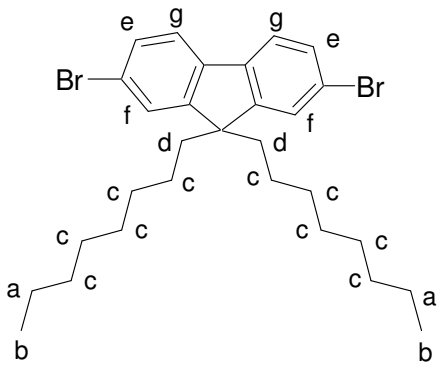
Em um balão de 250 mL, dotado de condensador de refluxo e agitação magnética, foi adicionado trifenilfosfina (0,96 g, 3,58 mmol) em 1,4-bis-clorometil-2,5-dioctilóxi-benzeno (**45**) (0,280 g, 0,649 mmol) e 20 mL de *p*-xileno seco sob agitação com refluxo por 12 horas. Depois de frio, lavou-se com uma mistura de éter e acetona. Obteve-se 0,232 g (0,243 mmols, 37 %) de um sólido marrom.

[16] Steuerman, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. Interactions between conjugated polymers and single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 3124-3130.

	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 0,90 ppm (t, $6H_a$) 1,14 ppm (m, $20H_b$) 1,76 ppm (m, $4H_c$) 3,71 ppm (t, $4H_d$) 5,42 ppm (s, $2H_e$) 5,36 ppm (s, $2H_f$) 6,70 ppm (s, $2H_g$) 7,68-7,64 ppm (m, $30H_h$)

6.3.36 Preparação de 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (47)

Em um balão de 50 mL dotado de agitação magnética foram adicionados cloreto férrico (32,0 mg, 0,197 mmol) e bromo (1,37 mL, 26,9 mmols) a uma solução de 9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**38**) (5,0 g, 12,8 mmol) em 25 mL de clorofórmio a 0 ºC. A reação foi mantida à temperatura ambiente sob agitação por 3 horas. Verteu-se em água, lavou-se com solução de metabissulfito de sódio e fez-se extração com diclorometano. Deixou-se em sulfato de magnésio, filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente. O produto foi recristalizado de etanol, obtendo-se 1,55 g (2,83 mmols, 22 %) de um sólido amarelo.

	RMN de ^1H (δ, $CDCl_3$, TMS): 0,59 ppm (m, $4H_a$) 0,83 ppm (t, $6H_b$) 1,27-1,05 ppm (m, $20H_c$) 1,91 ppm (m, $4H_d$) 7,44 ppm (d, $2H_e$) 7,46 ppm (d, $2H_f$) 7,53 ppm (d, $2H_g$)

6.3.37 Nova preparação de 2,7-diformil-9,9-di-*n*-octilfluoreno (40)

Em um balão de três bocas de 50 mL, dotado de funil de adição e agitação magnética, adicionou-se 2,7-dibromo-9,9-di-*n*-octilfluoreno (**47**) (1,50 g, 2,74 mmols) em THF anidro (30 mL). Em seguida, foi adicionado *n*-BuLi (2,5 M, 2,62 mL, 6,57 mmols) lentamente, sob agitação e a –78 ºC. A solução foi mantida sob agitação por 1 h e em seguida foi adicionado lentamente, gota a gota, DMF (0,6 mL, 8,22 mmols). A mistura foi agitada a –78 ºC por 30 min e por 16 horas à temperatura ambiente. Adicionou-se água e a mistura foi extraída com diclorometano, lavou-se com água e secou-se com sulfato de magnésio. Filtrou-se e rotoevaporou-se o solvente, e o produto foi purificado por meio de uma coluna de sílica gel. Obteve-se 0,343 g (0,769 mmol, 28 %) de um sólido esverdeado.

6.3.38 Preparação do polímero poli(9,9-dioctilfluoreno-2,5-dioctiloxifenilenovinileno (36)

Em um balão de 50 mL de três bocas, dotado de funil de adição e agitação magnética, introduziu-se uma solução de sal de fosfônio (**46**) (0,74 g, 0,774 mmol) e de 2,7-diformil-9,9-di-n-octilfluoreno (0,346 g, 0,774 mmol) (**40**) em 10 mL de clorofórmio. *Tert*-butóxido de potássio (0,43 g, 3,85 mmols) foi dissolvido em 10 mL de etanol e adicionado lentamente com o auxílio de um funil de adição equalizado. A mistura foi mantida sob agitação por 17 horas. Adicionou-se água e a mistura foi extraída três vezes com diclorometano. Lavou-se com água, secou-se com sulfato de magnésio. Filtrou-se, rotoevaporou-se o solvente e o produto foi seco a vácuo. Obteve-se 0,262 g (0,336 mmols, 44 %) de um sólido esverdeado.

6.4 Otimização de parâmetros físicos

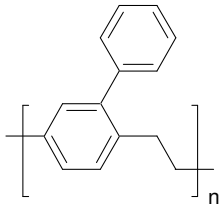
Os testes com os narizes eletrônicos foram feitos utilizando-se quatro sensores formados por lâminas de vidro com dimensões de 1 cm x 2 cm cada, sobre as quais foi depositado um filme de cromo por *sputtering* a 2 mTorr, 100 W por 15 min para se obter um filme de 400 nm de espessura. Sobre o filme foi colocada uma máscara para fotolitografia sendo exposta a radiação UV, formando os padrões interdigitados.

Cada um dos sensores que compõem o nariz eletrônico é formado por um filme fino de uma solução de polímeros diferentes. Essas soluções foram preparadas com 2,5 mg do polímero em 0,4 mL de clorofórmio adicionando-se 0,35 mL de uma solução de dopante preparada com 20 mg de ácido dodecilbenzenossulfônico em

10 mL de clorofórmio. A deposição foi feita por *spin-coating* com 20 µL da solução polimérica.

6.4.1 Forma de onda aplicada

Para esse estudo, foi utilizado um sensor de gás de vidro, sobre o qual foi depositado por *spin-coating* um filme fino preparado com poli(2,5-bifenilenoetileno) (PPPX) (Figura 6.1).



PPPX

Figura 6.1 – Polímero utilizado na preparação do sensor para medidas com forma de onda aplicada.

As medidas foram realizadas com frequência de 200 Hz, com banho termostatizado entre 30 e 45 ºC, aplicando-se onda quadrada, senoidal e triangular para todas as medidas. Foram escolhidos solventes de polaridades diferentes (etanol, acetona e hexano) e foram feitos 13 ciclos de medidas, sendo aplicados 10 s de exposição ao solvente e 30 s de recuperação dos eletrodos com passagem de ar puro.

6.4.2 Frequência

Os polímeros utilizados em cada um dos sensores neste estudo foram poli(9,9-dioctil-2,7-fluorenilenoetileno), poli(2,5-bifenilenoetileno), poli(4'-hexiloxi-2,5-

bifenilenoetileno) e poli(3-decilsulfanil-4,4'-bifenilenoetileno), ilustrados, respectivamente, na Figura 6.2.

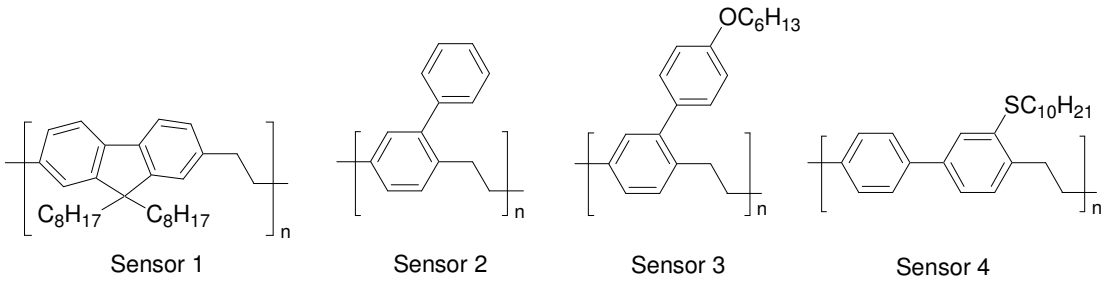
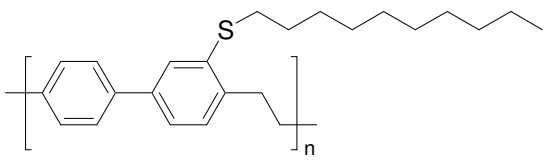


Figura 6.2 – Polímeros utilizados nos sensores de gases.

Os testes foram feitos utilizando-se cerca de 20 mL de solvente, contidos em frascos de vidro de 200 mL e mantidos a 35 ºC em banho de água termostatizado. Os sensores foram expostos ao vapor de solvente por 10 s (fluxo entre 1,0 e 1,3 L/min), em seguida ficando expostos a passagem de ar por 30 s para recuperação.

6.4.3 Temperatura

As medidas variando-se a temperatura foram feitas utilizando-se sensor de gás de vidro com frequência de 200 Hz e onda senoidal. Foi depositado um filme polimérico conforme procedimento citado utilizando-se poli(3-decilsulfanil-4,4'-bifenilenoetileno) (C10SPBFE) mostrado na Figura 6.3.



C10SPBFE

Figura 6.3 – Polímero utilizado na preparação dos sensores de distâncias diferentes entre dígitos.

Nas medidas feitas com hexano, acetona, acetonitrila e água, foram feitos 50 ciclos de exposição, sendo que cada ciclo foi realizado com 5 s de exposição aos solventes e 40 s de recuperação dos sensores, e a temperatura variou dinamicamente de 20 a 50 ºC. Nas medidas realizadas com acetato de etila, foi feita uma medida mantendo-se a temperatura constante de 30 ºC com 50 ciclos, sendo 5 s de exposição e 40 s de recuperação. Em outra medida, ainda com acetato de etila, foram feitos 60 ciclos de exposição e recuperação, variando-se a temperatura de 17 a 50 ºC.

6.4.4 Distanciamento entre dígitos

Foram preparados cinco eletrodos de vidro com distâncias entre os dígitos de 20, 40, 80, 160 e 320 µm, com o mesmo número de pares de eletrodos por unidade de área. As medidas variando-se o distanciamento entre dígitos foram feitas utilizando-se sensor de gás de vidro preparado com a mesma solução para as medidas da temperatura.

As medidas foram realizadas com frequência aplicada de 200 Hz em banho termostatizado de 35 ºC e onda senoidal, expondo-se os vapores aos eletrodos por 4 s e recuperando-os pela passagem de ar por 60 s, sendo realizados 15 ciclos para cada um dos solventes contidos em frascos de 200 mL e cerca de 20 mL do solvente.

6.4.5 Fluxo

Para essas medidas, foi utilizado sensor de gás de vidro, com a mesma solução polimérica preparada para as medidas de distanciamento entre dígitos.

As medidas foram realizadas aplicando-se 200 Hz de frequência, onda senoidal, banho termostatizado a 30 ºC expondo-se a 48 ciclos de 5 s de exposição e 40 s de recuperação cada, utilizando-se acetato de etila como amostra. Foram feitos quatro ciclos de medidas para cada fluxo de ar que variou de 0,5 a 2,0 L/min.

6.5 Detecção de fungos em laranjas

Os polímeros utilizados na preparação dos sensores de gases empregados nas medidas com as laranjas foram os mesmos utilizados nas medidas de frequência, ilustrados na Figura 6.2.

O isolado do fungo *Penicillium digitatum* foi adquirido no Centro de Citricultura Sylvio Moreira. Para a obtenção dos conídios para a inoculação das laranjas, o isolado foi plaqueado em Agar Batata Dextrose Acidificado e incubado por cinco dias a 21 ºC. O inóculo foi preparado com os conídios do fungo previamente isolados, dispersos com uma alça de platina em solução tampão de fosfato estéril com pH 7,2.

As laranjas utilizadas para as medidas foram da variedade “Pera Rio”, mantendo-se um padrão de volume e massa. Os frutos foram imersos em solução de hipoclorito de sódio (a 0,1%) por 20 minutos, em seguida, sendo colocadas em recipientes com água destilada por 20 minutos.

A inoculação foi feita nas duas extremidades opostas da laranja com 0,5 mL da suspensão de conídios (9 x 10^6/mL). Foram utilizadas oito laranjas, sendo que seis delas foram inoculadas com o fungo e duas foram mantidas intactas para serem utilizadas como controle. As laranjas foram armazenadas em sacos plásticos e colocadas dentro de um frasco de capacidade de 1,5 L com tampa. Durante os dias em que as medidas foram feitas, os frascos foram mantidos em uma estufa para mantê-las a uma temperatura de 25 ºC.

As laranjas foram submetidas a 15 ciclos de medidas com 10 s de exposição aos voláteis da laranja e 30 s de recuperação dos sensores com a passagem de ar puro. Os frascos foram mantidos em um banho termostatizado de 35 ºC por 10 min antes de cada medida.

6.6 Classificação de méis

Para as medidas com o nariz eletrônico para classificação de méis de abelha, foram utilizados nove tipos diferentes de méis (assa-peixe, caju, cana-de-açúcar, capixingui, cipó-uva, eucalipto, laranja, silvestre e velame) da marca *Novo Mel*. Para cada uma das medidas, foram colocados cerca de 10 g de mel em frascos de 200 mL com tampa e mantidos em banho termostatizado de 35 ºC por 10 min antes da exposição aos sensores de gases. Foram feitos 13 ciclos de medidas com 10 s de exposição e 50 s de recuperação. O fluxo de ar que passava pelo sistema gerado pela bomba de ar era de 1,4 L/min.

7

CONCLUSÕES

As rotas de síntese dos polímeros inicialmente propostos envolviam múltiplas etapas. Devido a dificuldades encontradas em algumas dessas etapas, o projeto sofreu sucessivas mudanças, culminando na síntese de um polímero conjugado, também da família dos poli(*p*-fenilenovinileno)s, que será empregado na confecção de dispositivos optoeletrônicos e sensores olfativos no futuro próximo.

Narizes eletrônicos estão sendo cada vez mais utilizados em inúmeras aplicações. Assim, o estudo da influência de alguns fatores envolvidos na confecção dos sensores e no seu funcionamento foi de grande importância, pois permitirá melhorar o seu desempenho. Nesta tese foram estudados os seguintes parâmetros: temperatura da amostra, fluxo do gás de arraste, frequência e forma de onda da tensão de alimentação dos sensores e distância entre os dígitos dos eletrodos interdigitados empregados nos sensores.

Esses estudos revelaram que alguns parâmetros, como a frequência e a temperatura, influenciam muito na resposta dos sensores de gases frente a determinados vapores. Assim, há uma frequência, ao redor de 200 Hz, em que a sensibilidade é máxima. Já a temperatura ótima depende de cada analito e deve ser

selecionada com cautela, pois um valor inadequado pode reduzir a zero a resposta do sensor. O estudo da forma de onda aplicada mostrou que onda quadrada gera muito ruído, sendo inadequada. Já as formas de onda senoidal e triangular levam a respostas semelhantes, mas que podem fazer diferença nos casos em que o sinal obtido seja pouco intenso. Nesses casos, a utilização de eletrodos interdigitados com distâncias menores entre os dígitos também melhora a sensibilidade. Já o fluxo do gás de arraste tem grande influência e precisa ser controlado em todas as medidas realizadas com nariz eletrônico para se evitar diferenças nas respostas relativas.

Um nariz eletrônico confeccionado com quatro sensores de gás, tendo como camada ativa polímeros condutores, mostrou-se muito eficiente na detecção de fungos em laranjas pós-colheita, visto que a detecção visual do fungo só pode ser percebida no 3º dia após a inoculação do fungo, enquanto a detecção do fungo pelo nariz foi possível já no dia seguinte à inoculação.

O nariz mostrou-se também muito eficiente para a determinação de méis de floradas diferentes, cuja identificação não pode ser feita de forma visual. Esses resultados mostram que o nariz eletrônico pode ser um instrumento viável e muito importante para ser utilizado na indústria de alimentos de forma rápida, prática e a baixo custo.

APÊNDICE 1

Referências bibliográficas

Capítulo 1

1. Gardner, J. W.; Bartlett, P. N. A brief history of electronic noses. *Sens. Actuators B* **1994**, *18*, 211-220.

2. Roccaforte, F.; Frazzetto, A.; Greco, G.; Giannazzo, F.; Fiorenza, P.; Lo Nigro, R.; Saggio, M.; Leszczynski, M.; Pristawko, P.; Raineri, V. Critical issues for interfaces to p-type SiC and GaN in power devices. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8324-8333.

3. Speight, R. E.; Cooper, M. A. A survey of the 2010 quartz crystal microbalance literature. *J. Mol. Recognit* **2012**, *25*. 451-473.

4. Esashi, M. Revolution of sensors in micro-electrochemical systems. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2012**, *51*, 080001.

5. Oh, E. H.; Song, H. S.; Park, T. H. Recent advances in electronic and bioelectronic noses and their biomedical applications. *Enzyme Microb. Tech.* **2011**, *48*, 427-437.

6. Brattoli, M.; Gennaro, G.; Pinto, V.; Loiotile, A. D.; Lovascio, S.; Penza, M. Odour detection methods: olfactometry and chemical sensors. *Sensors* **2011**, *11*, 5290-5322.

7. Ruiz-Altisent, M.; Ruiz-Garcia, L.; Moreda, G. P.; Lu, R.; Hernandez-Sanchez, N.; Correa, E. C.; Diezma, B.; Nicolai, B.; García-Ramos, J. Sensors for product characterization and quality of specialty crops – a review. *Comput. Electron. Agr.* **2010**, *74*, 176-194.

8. Capone, S.; Epifani, M.; Quaranta, F.; Siciliano, P.; Taurino, A.; Vasanelli, L. Monitoring of rancidity of milk by means of an electronic nose and a dynamic PCA analysis. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2001**, *78*, 174-179.

9. 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.* **2003**, *216*, 179-183.

10. Dymerski, T. M.; Chmiel, T. M.; Wardencki, W. Invited review article: an odor-sensing system-powerful technique for foodstuff studies. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 111101(1-32).

11. Haugen, J. E.; Chanie, E.; Westad, F.; Jonsdottir, R.; Bazzo, S.; Labreche, S.; Marcq, P.; Lundby, F.; Olafsdottir, G. Rapid coltrol of smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*) quality by electronic nose: correlation with classical evaluation methods. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2006**, *116*, 72-77.

12. Brezmes, J.; Llobet, E.; Vilanova, X.; Saiz, G.; Correig, X. Fruit ripeness monitoring using an electronic nose. *Sensor Actuat B-Chem*. **2000**, *69*, 223-229.

13. Zakaria, A.; Shakaff, A. Y. M.; Masnan, M. J.; Saad, F. S. A.; Adom, A. H.; Ahmad, M. N.; Jaafar, M. N.; Abdullah, A. H.; Kamarudin, L. M. Improved maturity and ripeness classification of *Magnifera Indica* cv. Harumanis mangoes through sensor fusion of an electronic nose and acoustic sensor. *Sensors* **2012**, *12*, 6023-6048.

14. Baldwin, E. A.; Bai, J.; Plotto, A.; Dea, S. Electronic noses and tongues: applications for the food and pharmaceutical industries. *Sensors* **2011**, *11*, 4744-4766.

15. Guohua, H.; Yuling, W.; Dandan, Y.; Wenwen, D.; Linshan, Z.; Lvye, W. Study of peach freshness predictive methods based on electronic nose. *Food Control* **2012**, *28*, 25-32.

16. Yu, H.; Wang, J.; Yao, C.; Zhang, H.; Yu, Y. Quality grade identification of green tea using e-nose by CA and ANN. *LWT-Food Sci. Technol.* **2008**, *41*, 1268-1273.

17. Vestergaard, J. S.; Martens, M.; Turkki, P. Analysis of sensory quality changes during storage of a modified atmosphere packaged meat product (pizza topping) by an electronic nose system. *LWT-Food Sci. Technol.* **2007**, *40*, 1083-1094.

18. Laureati, M.; Buratti, S.; Bassoli, A.; Borgonovo, G.; Pagliarini, E. Discrimination and characterization of three cultivars of *Perilla frutescens* by means of sensory descriptors and electronic nose and tongue analysis. *Food Res. Int.* **2010**, *43*, 959-964.

19. Ponzoni, A.; Depari, A.; Falasconi, M.; Comini, E.; Flammini, A.; Marioli, D.; Taroni, A.; Sberveglieri, G. Bread baking aromas detection by low-cost electronic nose. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2008**, *130*, 100-104.

20. Falasconi, M.; Pardo, M.; Sberveglieri, G.; Riccò, I.; Nardini, F.; Della Torre, M.; Bresciani, A. The novel EOS^{835} electronic nose sniffs out the Italian Espresso Coffee quality. *Proceedings of the IEEE Sensors*, **2003**, *1-2*, 26-29.

21. Bona, E.; Silva, R. S. S. F.; Borsato., D.; Bassoli, D. G. Optimized neural network for instant coffee classification through an electronic nose. *Int. J. Food Eng.* **2011**, *7*, 6.

22. Sberveglieri, V.; Concina, I.; Falasconi, M.; Ongo, E.; Pulvirenti, A.; Fava, P. Identification of geographical origin of coffee before and after roasting by electronic noses. *Olfaction and Electronic Nose: Proceedings of the 14th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose*, **2011**, *1362*, 86-87.

23. Escuderos, M. E.; Sánchez, S.; Jiménez, A. Quartz crystal microbalance (QCM) sensor arrays selection for olive oil sensory evaluation. *Food Chem.* **2011**, *124*, 857-862.

24. Kim, K. H.; Park, S. J.; Noh, B. S. Comparison of volatile compounds from vegetable oils under emitting diode irradiation using MS-based electronic nose. *Food Sci. Biotechnol.* **2012**, *21*, 1055-1063.

25. Lerma-García, M. J.; Cerretani, L.; Cevoli, C.; Simó-Alfonso, E. F.; Bendini, A.; Toschi, T. G. Use of electronic nose to determine defect percentage in oils. Comparison with sensory panel results. *Sensor Actuat B-Chem.* **2010**, *147*, 283-289.

26. Paolesse, R.; Alimelli, A.; Martinelli, E.; Natale, C.; D'Amico, A.; D'Egidio, M. G.; Aureli, G.; Ricelli, A.; Fanelli, C. Detection of fungal contamination of cereal grain samples by an electronic nose. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2006**, *119*, 425-430.

27. Vuong, T.; Benhaddou-Andaloussi, A.; Brault, A.; Harbilas, D.; Martineau, L. C.; Vallerand, D.; Ramassamy, C.; Matar, C.; Haddad, P.S. Antiobesity and antidiabetic effects of biotransformed blueberry juice in KKA^y mice. *Int. J. Obesity*, **2009**, *33*, 1166-1173.

28. http://as19frutas.wordpress.com/category/as-19-frutas-seus-beneficios/blueberry/ (acessado em 06/11/2012).

29. Li, C.; Krewer, G. W.; Ji, P.; Scherm, H.; Kays, S. J. Gas sensor array for blueberry fruit disease detection and classification. *Postharvest Biol. Tec.* **2010**, *55*, 144-149.

30. Guynot, M. E.; Marín, S.; Sanchis, V.; Ramos, A. J. An attempt to optimize potassium sorbate use to preserve low pH (4.5-5.5) intermediate moisture bakery products by modelling *Eurotium* spp., *Aspergillus* spp. and *Penicillium corylophilum* growth. *Int. J. Food Microbiol.* **2005**, *101*, 169-177.

31. Keshri, G.; Voysey, P.; Magan, N. Early detection of spoilage moulds in bread using volatile production patterns and quantitative enzyme assays. *J. Appl. Microbiol.* **2002**, *92*, 165-172.

32. Concina, I.; Falasconi, M.; Gobbi, E.; Bianchi, F.; Musci, M.; Mattarozzi, M.; Pardo, M.; Mangia, A.; Careri, M.; Sberveglieri, G. Early detection of microbial contamination in processed tomatoes by electronic nose. *Food Control* **2009**, *20*, 873-880.

33. Karlshoj, K.; Nielsen, P. V.; Larsen, T. O. Differentiation of closely related fungi by electronic nose analysis. *J. Food Sci.* **2007**, *72*, M187-M192.

34. Laothawornkitkul, J.; Moore, J. P.; Taylor, J. E.; Possell, M.; Gibson, T. D.; Hewitt, C. N.; Paul, N. D. Discrimination of plant volatile signatures by an electronic nose: a potential technology for plant pest and disease monitoring. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 8433-8439.

35. Gibson, T. D.; Prosser, O.; Hulbert, J. N.; Marshall, R. W.; Corcoran, P.; Lowery, P.; Ruck-Keene, E. A.; Heron, S. Detection and simultaneous identification of microorganisms from headspace samples using an electronic nose. *Sensor Actuat. B-Chem.* **1997**, *44*, 413-422.

36. Varnamkhasti, M. G.; Mohtasebi, S. S.; Mendez, M. L. R.; Lozano, J.; Razavi, S. H.; Ahmadi, H. Potential application of electronic nose technology in brewery. *Trends Food Sci. Tech.* **2011**, *22*, 165-174.

37. http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/vinho_cerveja/producao_cervejas.html (acessado em 17/10/2012).

38. Ghasemi-Varnamkhasti, M.; Mohtasebi, S. S.; Siadat, M.; Razavi, S. H.; Ahmadi, H.; Dicko, A. Discriminatory power assessment of the sensor array of an electronic nose system for the detection of non alcoholic beer aging. *Czech J. Food Sci.* **2012**, *30*, 236-240.

39. McKellar, R. C.; Rupasinghe, H. P. V.; Lu, X.; Knight, K. P. The electronic nose as a tool for the classification of fruit and grape wines from different Ontario wineries. *J Sci. Food Agr.* **2005**, *85*, 2391-2396.

40. Rohman, A.; Che Man, Y. B. Analysis of pig derivatives for Halal authentication studies. *Food Rev. Int.* **2012**, *28*, 97-112.

41. Liu, Y. Q.; Heying, E.; Tanumihardjo, S. A. History, global distribution, and nutritional importance of citrus fruits. *Compr. Rev. Food Sci. F.* **2012**, *11*, 530-545.

42. Fischer, I. H.; Lourenço, S. A.; Amorim, L. Doenças pós-colheita em citros e caracterização da população fúngica ambiental no mercado atacadista de São Paulo. *Tropical Plant Pathology* **2008**, 33, 219-226.

43. http://www.ufrgs.br/agrofitossan/galeria/tipos_detalhes.asp?id_registro=411&id_nome=3 (acessado em 03/12/2012).

44. http://www.ufrgs.br/agrofitossan/galeria/tipos_detalhes.asp?id_registro=940&id_nome=3 (acessado em 03/12/2012).

45. Franco, D. A. S.; Bettiol, W. Efeito de produtos alternativos para o controle do bolor verde (*Penicillium digitatum*) em pós-colheita de citros. *Rev. Bras. Frutic.* **2002**, *24*, 569-572.

46. Pallottino, F.; Costa, C.; Antonucci, F.; Strano, M. C.; Calandra, M.; Solaini, S.; Menesatti, P. Electronic nose application for determination of *Penicillium digitatum* in Valencia oranges. *J. Sci. Food Agric.* **2012**, *92*, 2008-2012.

47. Reinhard, H.; Sager, F.; Zoller, O. Citrus juice classification by SPME-GC-MS and electronic nose measurements. *LWT-Food Sci. Technol.* **2008**, *41*, 1906-1912.

48. http://www.secti.am.gov.br/wp-content/uploads/2012/11/toranja.jpg (acessado em 18/12/2012).

49. Steine, C.; Beaucousin, F.; Siv, C.; Peiffer, G. Potential of semiconductor sensor arrays for the origin authentication of pure Valencia orange juices. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 3151-3160.

50. Gómez, A. H.; Wang, J.; Hu, G.; Pereira, A. G. Discrimination of storage shelf-life for mandarim by electronic nose technique. *LWT-Food Sci. Technol.* **2007**, *40*, 681-689.

51. Tan, E. S.; Slaughter, D. C.; Thompson, J. F. Freeze damage detection in oranges using gas sensors. *Postharvest Biol. Tec.* **2005**, *35*, 177-182.

52. Infante, R.; Rubio, P.; Contador, L.; Moreno, V. Effect of drying process on lemon verbena (*Lippia citrodora* Kunth) aroma and infusion sensory quality. *Int. J. Food Sci. Tech.* **2010**, *45*, 75-80.

53. Manyi-Loh, C.; Ndip, R.; Clarke, A. M. Volatile compounds in honey: a review on their involvement in aroma, botanical origin determination and potential biomedical activities. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 9514-9532.

54. Baroni, M. V.; Nores, M. L.; Díaz, M. D. P.; Chiabrando, G. A.; Fassano, J. P.; Costa, C.; Wunderlin, D. A. Determination of volatile organic compounds patterns characteristic of five unifloral honey by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry coupled to chemometrics. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 7235-7241.

55. http://pt.treknature.com/gallery/South_America/Brazil/photo174989.htm (acessado em 09/04/2012).
http://emporioalecrim.blogspot.com.br/2011/07/beneficios-e-usos-eucalipto.html (acessado em 09/04/2012).
http://www.meldosol.com.br/mel_floradas.htm (acessado em 09/04/2012).

56. Benedetti, S.; Mannino, S.; Sabatini, A. G.; Marcazzan, G. L. Electronic nose and neural network use for the classification of honey. *Apidologie* **2004**, *35*, 397-402.

57. Ampuero, S.; Bogdanov, S.; Bosset, J. O. Classification of unifloral honeys with an MS-based electronic nose using different sampling modes: SHS, SPME and INDEX. *Eur. Food Res. Technol.* **2004**, *218*, 198-207.

58. Čačić, F.; Primorac, L.; Kenjerić, D.; Benedetti, S.; Mandić, M. L. Application of electronic nose in honey geographical origin characterisation. *Cent. Eur. Agr.* **2009**, *10*, 19-26.

59. Erejuwa, O. O.; Sulaiman, S. A.; Ab Wahab, M. S. Honey: a novel antioxidant. *Molecules* **2012**, *17*, 4400-4423.

60. Souza-Kruliski, C. R.; Ducatti, C.; Filho, W. G. V.; Orsi, R. O.; Silva, E. T. Estudo de adulteração em méis brasileiros através de razão isotópica do carbono. *Cienc. Agrotec.* **2010**, *34*, 434-439.

61. Zakaria, A.; Md Shakaff, A. Y.; Masnan, M. J.; Ahmad, M. N.; Adom, A. H.; Jaafar, M. N.; Ghani, S. A.; Abdullah, A. H.; Aziz, A. H. A.; Kamarudin, L. M.; Subari, N.; Fikri, N. A. A biomimetic sensor for the classification of honeys of different floral origin and the detection of adulteration. *Sensors* **2011**, *11*, 7799-7822.

Capítulo 3

1. Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.

2. Utley, J. H. P.; Gruber, J. Electrochemical synthesis of poly(*p*-xylylenes) (PPXs) and poly(*p*-phenylene vinylenes) (PPVs) and the study of xylylene (quinodimethane) intermediates; an underrated approach. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1613-1624.

3. Hodgson, H. H. The Sandmeyer reaction. *Chem. Rev.* **1947**, *40*, 251-277.

4. Walker, G. N. Synthesis of the 3',4'-dimethoxyphenylindanones and tetralones. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3387-3390.

5. Liu, Y.; Lahti, P. M.; La, F. Synthesis of a regiospecific, soluble poly(2-alkoxy-1,4-phenylenevinylene). *Polymer* **1998**, *39*, 5241-5244.

6. Xiaotun, Y.; Peter, L. V. S.; Feng, L.; Haibing, D.; Cheng, Y.; Jian hua, X. Synthesis and properties of fluorescent conjugated oligomers for chemosensing application. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2008**, *100*, 012024.

7. Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.

8. McDonald, R. N.; Campbell, T. W. The Wittig reaction as a polymerization method. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4669-4671.

9. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices, H. S. Nalwa Ed.; Academic Press, San Diego, 2001, Vol. 8, pp 163-184.

10. Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterization and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, *20*, 1389-1410.

11. Salaneck, W. R.; Brédas, J. L. Conjugated polymers. *Solid State Commun.* **1994**, *92*, 31-36.

Capítulo 4

1. Benvenho, A. R. V.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Polymeric electronic sensor for determining alcohol content in automotive fuels. *Sensor. Actuat. B-Chem*. **2009**, *136*, 173-176.

2. Cordeiro, J. R.; Martinez, M. I. V.; Li, R. W. C.; Cardoso, A. P.; Nunes, L. C.; Krug, F. J.; Paixão, T. R. L. C.; Nomura, C. S.; Gruber, J. Identification of four wood species by an electronic nose and by LIBS. *International Journal of Electrochemistry*, **2012**, *563939*, 1-5.

3. Benvenho, A. R. V.; Li, R. W. C.; Yamauchi, E. Y. ; Camilo, F. F.; Gruber, J. Nariz eletrônico polimérico para discriminar diferentes tipos de cerveja. In: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindoia. CD de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2010.

4. Simões G. C.; Péres, L. O.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Coffee classification by a low-cost electronic nose. In: Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages, Livro de Resumos, p. 278, São Carlos, SP.

Capítulo 5

1. Corato, U; Maccioni, O; Trupo, M.; Sanzo, G. Use of essential oil of *Laurus nobilis* obtained by means of a supercritical carbon dioxide technique against post harvest spoilage fungi. *Crop Protection* **2010**, *29*, 142-147.

Capítulo 6

1. Gruber, J.; Pardini, V. L.; Viertler, H. Construção de um potenciostato/galvanostato de baixo custo para eletrossíntese. *Quim. Nova* **1992**, *15*, 83-85.

2. Gruber, J.; Pardini, V. L.; Viertler, H.; Gruber, I. A fully programmable electronic coulometer for charge and electrolysis duration. *Anal. Instrum.* **1992**, *20*, 155-170.

3. *The Merck Index*, Merck & CO., Inc., N. J., U.S.A., 9th ed.,1976.

4. Saunders, M.; Murray, R. W. The reaction of dichlorocarbene with amines. *Tetrahedron* **1960**, *11*, 1-10.

5. Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hümmelgen, I. A.; Mello, R. M. Q.; Li, R. W. C.; Bazito, F. F. C.; Gruber, J. Physical and chemical characterization of poly(2-bromo-5-hexyloxy-*p*-phenylenevinylene) and poly(5,5'-dibromo-2,2'-bis-hexyloxy-4,4'-biphenylenevinylene) – comparison to related polymers. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *95*, 176-182.

6. Edelmann, M. J.; Raimundo, J. M.; Utesch, N. F.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M. Dramatically enhanced fluorescence of heteroaromatic chromophores upon insertion as spacers oligo(triacetylene)s. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2195-2213.

7. Butin, K. P.; Ismail, M. T.; Reutov, O. A. Electrochemical disk generation and ring identification of carbanions from organomercurials in acetonitrile *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 157-183.

8. Aldakov, D.; Anzenbacher Jr., P. Dipyrrolyl quinoxalines with extended chromophores are efficient fluorimetric sensors for pyrophosphate. *Chem. Comm.* **2003**, *12*, 1394-1395.

9. Podsiadly, R. Synthesis and photochemical reaction of novel, visible-wavelength oxidizable polymerization sensitizer based on the 12H-quinoxalino[2,3-b][1,4]benzothiazine skeleton. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, 202, 115-121.

10. Gowenlock, A. H.; Newbold, G. T.; Spring, F. S. Syntheses of 2-monosubstituted and 2:3-disubstituted quinoxalines. *J. Chem. Soc.* **1945**, 622-645.

11. Gurge, R. M.; Sarker, A.; Lahti, P. M.; Hu, B.; Karasz, F. E. Red light emitting "push-pull" disubstituted poly(1,4-phenylenevinylenes). *Macromolecules* **1994**, 29, 4287-4292.

12. Weast, R. C. Handbook of Chemistry and Physics, 57th ed., CRC Press, p. C-185, 1976-77.

13. Marvel, C. S.; Johnston, H. W.; Meier, J. W.; Mastin, T. W.; Whitson, J.; Himel, C. M. The dissociation of hexaarylethanes. XVI. Alkyl and halogen derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 914.

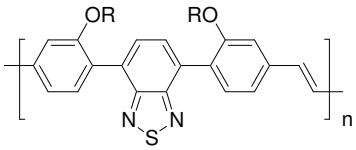
14. Aldrich Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment, 2005-2006.

15. van Hutten, P. F.; Krasnikov, H. –J.; Hadziionnou, G. Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem. Phys.* **1999**, *241*, 139-154.

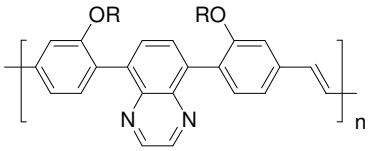
16. Steuerman, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. Interactions between conjugated polymers and single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 3124-3130.

APÊNDICE 2

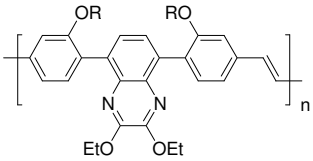
Fórmulas estruturais dos polímeros e compostos



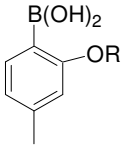
1



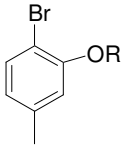
2



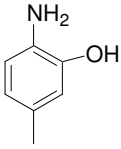
3



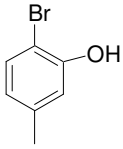
4



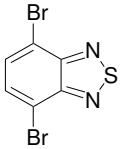
5



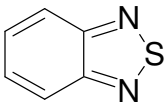
6



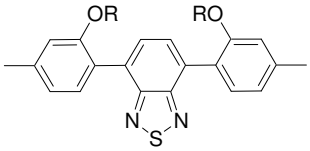
7



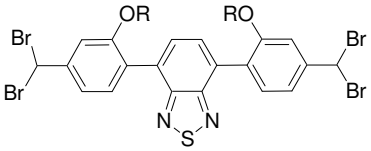
8



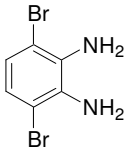
9



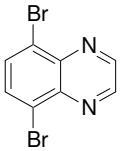
10



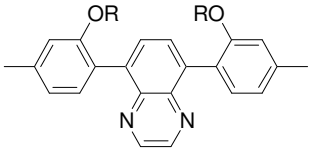
11



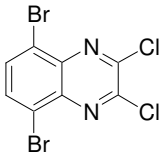
16



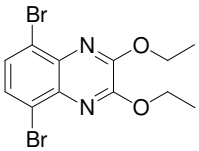
17



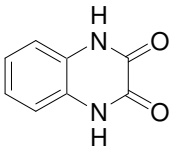
18



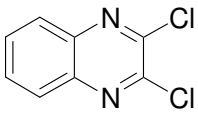
19



20

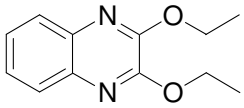


21

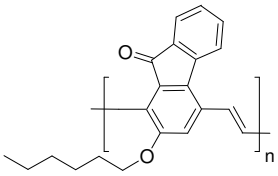


22

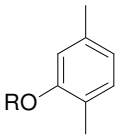
R = $-C_6H_{13}$



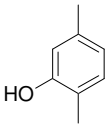
23



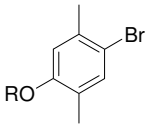
24



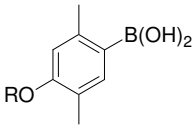
25



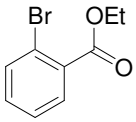
26



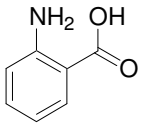
27



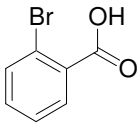
28



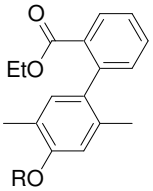
29



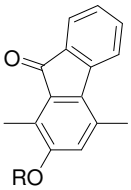
30



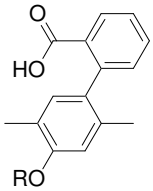
31



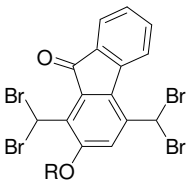
32



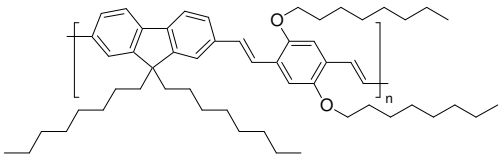
33



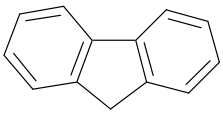
34



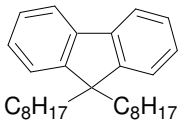
35



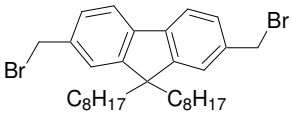
36



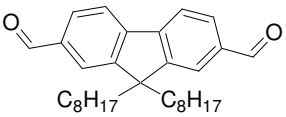
37



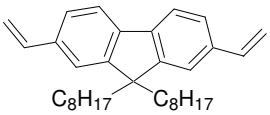
38



39

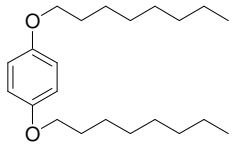


40

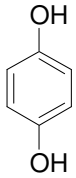


41

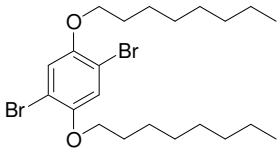
R = $-C_6H_{13}$



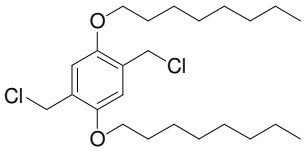
42



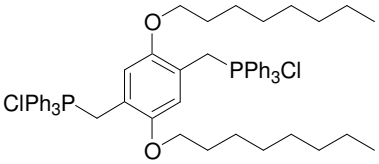
43



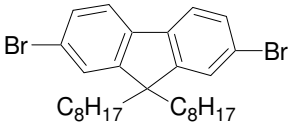
44



45



46



47

APÊNDICE 3

Índice de fórmulas moleculares

Fórmula	Nome	Página da discussão	Página da preparação
$(C_{32}H_{36}N_2O_2S)_n$	poli(4,7-bis(2-hexiloxifenil)-2,1,3-benzotiadiazol-*p*-fenilenovinileno) (**1**)	**75, 76**	**137**
$(C_{34}H_{38}N_2O_2)_n$	poli(5,8-bis(2-hexiloxifenil)-quinoxalina-*p*-fenilenovinileno) (**2**)	**78**	
$(C_{38}H_{46}N_2O_4)_n$	poli(5,8-bis(2-hexiloxifenil)-2,3-dietoxi-quinoxalina-*p*-fenilenovinileno) (**3**)	**79**	
$C_{13}H_{21}BO_3$	ácido 2-hexiloxi-4-metilfenilborônico (**4**)	**74, 75**	**132**
$C_{13}H_{19}BrO$	1-bromo-2-hexiloxi-4-metilbenzeno (**5**)	**74**	**131**
C_7H_7BrO	2-bromo-5-metilfenol (**7**)	**74**	**130**
$C_6H_2Br_2N_2S$	4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (**8**)	**74, 75, 77**	**133**
$C_{32}H_{40}N_2O_2S$	4,7-bis-(2'-hexiloxi-4'-metilfenil)-2,1,3-benzotiadiazol (**10**)	**75**	**134**
$C_{32}H_{36}Br_4N_2O_2S$	4,7-bis-(4'-dibrometil-2'-hexiloxifenil)-2,1,3-benzotiadiazol (**11**)	**75**	**136**
$C_6H_6Br_2N_2$	3,6-dibromobenzeno-1,2-diamina (**16**)	**77**	**138**
$C_8H_4Br_2N_2$	5,8-dibromoquinoxalina (**17**)	**77**	**138**
$C_{34}H_{42}N_2O_2$	5,8-bis(2-hexiloxi-4-metilfenil)quinoxalina (**18**)	**79**	**139**
$C_8H_2Br_2Cl_2N_2$	2,3-dicloro-5,8-dibromoquinoxalina (**19**)	**79**	**141, 142**
$C_{12}H_{12}Br_2N_2O_2$	2,3-dietoxi-5,8-dibromoquinoxalina (**20**)	**79**	**142, 143**
$C_8H_6N_2O_2$	1,4-dihidro-quinoxalina-2,3-diona (**21**)	**79**	**139**
$C_8H_4Cl_2N_2$	2,3-dicloroquinoxalina (**22**)	**79**	**140**
$C_{12}H_{14}N_2O_2$	2,3-dietoxiquinoxalina (**23**)	**79**	**140**
$(C_{21}H_{20}O_2)_n$	poli(2-hexiloxi-9*H*-fluoren-9-ona)-*p*-		

	fenilenovinileno (**24**)	**82**	
$C_{14}H_{22}O$	2,5-dimetil-*n*-hexiloxibenzeno (**25**)	**80**	**143**
$C_{14}H_{21}BrO$	2,5-dimetil-4-bromo-*n*-hexiloxibenzeno (**27**)	**80**	**144**
$C_{14}H_{23}BO_3$	ácido 4-hexiloxi-2,5-dimetilfenilborônico (**28**)	**80**	**145**
$C_9H_9BrO_2$	*o*-bromobenzoato de etila (**29**)	**81**	**147**
$C_7H_5BrO_2$	ácido *o*-bromobenzoico (**31**)	**81**	**146**
$C_{23}H_{30}O_3$	4'-hexiloxi-2',5'-dimetil-2-carbetoxibifenilo (**32**)	**81**	**148**
$C_{21}H_{24}O_2$	2-hexiloxi-1,4-dimetilfluorenona (**33**) ..	**81**	**150**
$C_{21}H_{26}O_3$	ácido 4'-hexiloxi-2',5'-dimetil-bifenilo-2-carboxílico (**34**)	**81**	**149**
$C_{21}H_{20}Br_4O_2$	1,4-bis-dibromometil-2-hexiloxi-9-fluorenona (**35**)	**82**	**152**
$(C_{55}H_{80}O_2)_n$	poli(9,9-dioctilfluoreno-2,5-dioctiloxifenilenovinileno (**36**)	**85, 88**	**157, 160**
$C_{29}H_{42}$	9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**38**)	**84**	**152**
$C_{31}H_{44}Br_2$	2,7-bis-(bromometil)-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**39**)	**84**	**153**
$C_{31}H_{42}O_2$	2,7-diformil-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**40**)	**84, 88**	**154, 159**
$C_{33}H_{46}$	2,7-dietenil-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**41**)	**84, 85**	**154**
$C_{22}H_{38}O_2$	1,4-dioctilóxi-benzeno (**42**)	**85**	**155**
$C_{22}H_{36}Br_2O_2$	1,4-bromo-2,5-dioctilóxi-benzeno (**44**)	**85**	**156**
$C_{24}H_{40}Cl_2O_2$	1,4-bis-clorometil-2,5-dioctilóxi-benzeno (**45**)	**87**	**157**
$C_{60}H_{70}Cl_2O_2P_2$	dicloreto de 2,5-bis-(trifenilfosfoniometil)-bis-octiloxibenzeno (**46**)	**87**	**158**
$C_{29}H_{40}Br_2$	2,7-dibromo-9,9-di-*n*-octil-fluoreno (**47**)	**88**	**159**

APÊNDICE 4

Curriculum vitae

NOME: Elaine Yuka Yamauchi

LOCAL E DATA DE NASCIMENTO: Bragança Paulista em 30 de outubro de 1972.

EDUCAÇÃO:

- Colégio Cidade de Itatiba, Itatiba, 1991 – 1993 (atual Ensino médio).
- Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997 – 2002 (Graduação em Licenciatura em Química).
- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004 – 2006 (Mestrado em Química Orgânica). Título: Síntese de poli(*p*-fenilenovinileno)s alcoxilados e sua aplicação em diodos emissores de luz e em sensores de gases. Orientador: Prof. Dr. Jonas Gruber.
- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009 – 2014 (Doutorado em Química Orgânica). Título: Síntese de poli(*p*-fenilenovinileno)s e desenvolvimento e otimização de um nariz eletrônico. Orientador: Prof. Dr. Jonas Gruber.

OCUPAÇÃO:

- Bolsista de Doutorado CNPq: março de 2009 a junho de 2013.

ARTIGOS PUBLICADOS:

- Gruber, J.; Nascimento, H. M.; Yamauchi, E. Y.; Li, R. W. C.; Esteves, C. H. A.; Rehder, G. P.; Gaylarde, C. C.; Shirakawa, M. A. A conductive polymer based electronic nose for early detection of *Penicillium digitatum* in post-harvest oranges. *Materials Science and Engineering C*, **2013**, *33*, 2766-2769.

- Péres, L. O.; Li, R. W. C.; Yamauchi, E. Y.; Lippi, R.; Gruber, J. Conductive polymer gas sensor for quantitative detection of methanol in Brazilian sugar-cane spirit. *Food Chemistry,* **2012**, *130*, 1105-1107.

PALESTRA CONVIDADA:

- 1st USP/UCSB Workshop on Organic Conducting and Semiconducting Materials: Design, Synthesis and Applications. Polymer-based chemiresistive gas sensors: an optimization study and some applications. University of California, Santa Barbara, CA, 2013.

COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS:

- Espinoza. B. R.; **Yamauchi, E. Y.**; Li, R. W. C.; Gruber, J. Síntese e caracterização de um polímero conjugado contendo unidades de fluoreno e dioctiloxibenzeno. 21º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – SIICUSP, realizado de 22 a 24 de outubro de 2013 – São Carlos – SP.

- **Yamauchi, E. Y.**; Li, R. W. C.; Vieira, B. R.; Cordeiro, J. R.; Gruber, J. Síntese de um novo polímero conjugado do tipo *push-pull* da família dos poli(*p*-fenilenovinileno)s. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada de 25 a 28 de maio de 2013 – Águas de Lindoia – SP. CD de resumos.

- **Yamauchi, E. Y.**; Caraça, L. T.; Rehder, G. P.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Identificação de méis de abelha de floradas diferentes, empregando nariz eletrônico polimérico. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada de 28 a 31 de maio de 2012 – Águas de Lindoia, SP. CD de resumos. Apresentação oral. Painel premiado.

- Nascimento, H. M.; Shirakawa, M. A.; Li, R. W. C.; Gruber, J.; **Yamauchi, E. Y.** Aplicação de nariz eletrônico polimérico na detecção de fungos em laranjas pós-colheita. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado de 16 a 20 de

outubro de 2011 – Campos do Jordão, SP. Livro de resumos p. 25. Apresentação oral.

- Benvenho, A. R. V.; Li, R. W. C.; **Yamauchi, E. Y.**; Camilo, F. F.; Gruber, J. Nariz eletrônico polimérico para discriminar diferentes tipos de cerveja. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada de 28 a 31 de maio de 2010 – Águas de Lindoia, SP. CD de resumos. Apresentação oral.

- Shirakawa, M.; Tanaca, H. K.; John, V. M.; Li, R. W. C.; **Yamauchi, E. Y.**; Camilo, F. F.; Gruber, J. Diferenciação de fungos dos gêneros *Cladosporium, Penicillium* e *Aspergillus* com nariz eletrônico a base de polímeros condutores. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada de 28 a 31 de maio de 2010 – Águas de Lindoia, SP. CD de resumos.

- **Yamauchi, E. Y.**; Serbena, J. P. M.; Li, R. W. C.; Hümmelgen, I. A.; Gruber, J. Eletrossíntese e caracterização de poli(2-metóxi-5-(2-etil-hexilóxi)-p-fenilenovinileno) – MEH-PPV. In: 29a Reunião Anual da SBQ, 2006, Águas de Lindoia. Livro de Resumos, 2006. p. 82-82.

- Freitas, J. N.; Iamazaki, E. T.; Atvars, T. D.; Li, R. W. C.; **Yamauchi, E. Y.**; Gruber, J. ; Hümmelgen, I. A.; Nogueira, A. F. Células solares orgânicas de poli(fluorenileno vinileno)/fulereno sensibilizadas por corante. In: 29a Reunião Anual da SBQ, 2006, Águas de Lindoia. Livro de Resumos, 2006. p. 121-121.

- Freitas, J. N.; Iamazaki, E. T.; Atvars, T. D.; Li, R. W. C.; **Yamauchi, E. Y.**; Gruber, J. ; Hümmelgen, I. A.; Nogueira, A. F. Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Conducting Polymers, Fullerene and an Organic Dye. In: International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM), 2006, Dublin. Abstract Book, 2006. p. 85-85.

- Serbena, J. P. M. ; Hümmelgen, I. A. ; **Yamauchi, E. Y.** ; Li, R. W. C. ; Gruber, J. Electrosynthesis of a Dialkoxy-PPV and its Characterization. In: V Encontro

da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMat), 2006, Florianópolis. Livro de Resumos, 2006.

- **Yamauchi, E. Y.**; Li, R. W. C.; Kawano, Y.; Gruber, J. Síntese Eletroquímica e Caracterização de Poli(2-metóxi-5-octilóxi-p-fenilenovinileno), MO-PPV. In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindoia. Livro de Resumos, 2005. p. 85.

- Torre, D. T. L.; **Yamauchi, E. Y.** ; Li, R. W. C.; Gruber, J. Synthesis of Conjugated p-Xylylene Derivatives, Precursors of Conducting Polymers. In: 9th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, 2001, Curitiba. Book of Abstracts. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2001. v. 1. p. 59-59.

- **Yamauchi, E. Y.**; Li, R. W. C.; Gruber, J. Síntese de Poli[2-(4-estirilfenil)vinil-p-xilileno]. In: 9º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP (9º SIICUSP), 2001, São Paulo. CD-ROM, 2001.

INFORMAÇÃO COMPLEMENTAR:

2010 – Participação como monitora no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) na disciplina QFL2309 – Reatividade de Compostos Orgânicos.