

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

DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE POLÍMEROS
CONDUTORES APLICADOS A SENSORES GUSTATIVOS PARA
AVALIAÇÃO DE CAFÉS

Gustavo Figueira de Paula

São Carlos

2005

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

DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE POLÍMEROS
CONDUTORES APLICADOS A SENSORES GUSTATIVOS PARA
AVALIAÇÃO DE CAFÉS

Gustavo Figueira de Paula

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Agência Financiadora: CNPq / Processo 131520/03-2

São Carlos

2005

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P324df

Paula, Gustavo Figueira de.

Desenvolvimento de filmes nanoestruturados de polímeros condutores aplicados a sensores gustativos para avaliação de cafés / Gustavo Figueira de Paula. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

99 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Detectores. 2. Polímeros condutores. 3. Filmes finos. 4. Espectroscopia de impedância. 5. Automontagem. 6. Sensor de paladar I. Título.

CDD: 621.381536 (20^a)

Dedico este trabalho à minha esposa Elza e a meus filhos Victor e Otavio, que são a maior razão da minha vida;

À minha grande família, que por toda vida me incentivou para que galgasse sempre mais um degrau;

E a todos aqueles que tem por objetivo de seus atos a construção de um mundo melhor.

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2002).

BANCA EXAMINADORA

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

GUSTAVO FIGUEIRA DE PAULA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS EM 07 de MARÇO DE 2005.

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI MATTOSO

ORIENTADOR

EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA

PROF. DR. RINALDO GREGORIO FILHO

DEMa/UFSCAR

PROF. DR. ODILIO BENEDITO GARRIDO DE ASSIS

EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA

AGRADECIMENTOS

À minha amada esposa Elza meus queridos filhos Victor e Otavio, pelo apoio, carinho e paciência ao longo dos anos dedicados a este trabalho,

ao professor Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, pela orientação, companheirismo e sábias lições aprendidas nesta jornada, e ao professor Dr. João Naime, também companheiro e mentor em todas as horas,

Alessandra Correa e Renato, indispensáveis, sobretudo amigos e presentes em todos os momentos,

ao Fábio Leite pelas imagens de AFM e a todos os colegas que compartilharam as inúmeras horas no laboratório, especialmente Tércio, Willian, Déborah, Mirian, Luciana, Wisley, Vivien, Paulo, Luis Carlos, Eliton, Eduardo, Fábio Simões, Humberto, Priscila e Alessandra Firmino,

aos professores da UFSCar que me enriqueceram de conhecimentos nestes anos de academia,

a todos os pesquisadores da EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, sempre dispostos a auxiliar em tudo que foi preciso, especialmente Dr. Washington, Dr. Wilson e Dr. Colnago,

aos técnicos René, Marcelo, Ferrazini e Gilmar pelas várias "mãozinhas" que sempre deram, fundamentais à boa execução dos trabalhos de todo o grupo,

a todo o pessoal administrativo da EMBRAPA Instrumentação Agropecuária e do PPG-CEM/DEMa, engrenagens vitais do mecanismo,

à FAPESP pelo aporte financeiro ao Projeto Temático,

e ao CNPq pela bolsa de estudos que permitiu a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho visou a determinação de composições de filmes poliméricos ultrafinos preparadas por automontagem com capacidade de classificar cafés de acordo com categorias de qualidade pré-estabelecidas, por impedometria elétrica e utilizando a técnica estatística de Análise de Componentes Principais. Foram estudados filmes baseados em polímeros condutores polianilina, seu derivado poli(*o*-etoxianilina), polipirrol, poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e outros materiais, tais como poli(hexametileno biguanida), poli(metacrilato de sódio), ácidos graxos e derivados. Realizou-se crescimento de filmes destes materiais demonstrando a possibilidade de uso destes para fabricação de sensores automontados, e verificou-se que os filmes baseados em PANI e DBSA apresentam grandes potencial para automontagem de sensores pela alta taxa de crescimento. Os resultados de impedometria para filmes de PEDOT(PSS) alternado com PHMB(HCl) demonstraram que este material é muito promissor para avaliação de cafés. Medidas de impedometria elétrica em amplo espectro de frequências e uso de fator de classificação baseado em variância permitiram determinar as melhores condições de operação dos sensores, visando a determinação da qualidade de cafés na forma de bebida pronta, e a seleção dos materiais que apresentam as melhores respostas. Foi também verificado e demonstrado experimentalmente que ocorre deposição de componentes advindos da bebida sobre os eletrodos com o tempo de uso, e que o processo usual de lavagem não é suficiente para remover esta deposição. Os resultados obtidos permitem a construção de um conjunto sensorial protótipo para classificação de cafés comerciais quanto à qualidade global, e o aprimoramento de um conjunto sensor para grãos defeituosos, cuja determinação não era até então possível em amostras de café torrado e moído.

DEVELOPMENT OF NANOSTRUCTURED CONDUCTING POLYMER FILMS APPLIED TO TASTE SENSOR FOR COFFEE EVALUATION

ABSTRACT

This work aimed the investigation of ultra thin, polymeric film compositions made by the layer-by-layer deposition technique capable of coffee quality classification accordingly to established standards, using electrical impedance measurements and the statistical method Principal Component Analysis. Films made of polyaniline, poly(*o*-ethoxyaniline), polypyrrole, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(hexamethylene biguanide), poly(sodium methacrylate), fatty acids and derivatives, and other materials were studied. Films were grown showing the applicability of these materials to self-assembly of sensors based on polymeric materials. It was verified that PANI and DBSA has a great potential as materials for sensor construction by such process due to high rates of film growing. It was also observed that PEDOT(PSS) alternated with PHMB(HCl) was the better material combination for coffee evaluation. Impedance measurements in broad spectrum and use of variance-based ranking factors allowed selection of optimum operation frequency for each sensor, aiming the classification of brewed coffee by Global Quality and bean type. With this strategy, it was also possible to determine those materials that presented the best responses. Experimentally, it was shown that coffee deposition occurs on the electrode surface during the time of measurements, and proved that the usual washing procedure was not efficient to remove all adsorbed coffee compounds, being necessary the washing with detergents. The results of this work allows the construction of a sensor array to classify commercial coffees by Global Quality, and the optimization of a sensor array specialized on defective beans, which previously could not be determined on commercial samples of roasted coffees.

PUBLICAÇÕES

- CORREA, A.A.; PAULA, G.F.; OLIVEIRA, R.I.; NAIME, J.M.; MATTOSO, L.H.C. AN ELECTRONIC TONGUE FOR COFFEE QUALITY EVALUATION. IN: V Brazilian Meeting on Chemistry of Foods and Beverages – BMCFB, p. 164. Instituto de Química de São Carlos / USP, São Carlos. Dezembro, 2004

- Painel agraciado com o 1º lugar na premiação do congresso.

- MEDEIROS, E. S.; MARTINEZ, R. A.; BERNARDES FILHO, R.; CONSOLIN FILHO, N.; PAULA, G.F.; GREGÓRIO FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. AN ARTIFICIAL TASTE SENSOR MADE OF CONJUGATED POLYMER NANOFIBERS FOR BEVERAGES QUALITY ASSESSMENT. IN: 11th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose – ISOEN, aceito para publicação. La Casa de la Convalecencia, Barcelona, Spain, 2005.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	xi
SUMÁRIO	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO LITERÁRIA	3
2.1 Polímeros Condutores.....	3
2.1.1 Dopagem de Polímeros Condutores.....	4
2.1.2 Principais Classes de Polímeros Condutores.....	6
2.1.2.1 Polianilinas	6
2.1.2.2 Polipirrol	10
2.1.2.3 Polítiofeno.....	10
2.2 Sensores Gustativos.....	11
2.3 Automontagem de Filmes Poliméricos UltraFinos	13
2.4 Espectroscopia de Impedância Complexa	15
2.5 Análise das Componentes Principais	18
2.6 Microscopia de Força Atômica	20
2.7 O café e sua indústria.....	21
2.7.1 Composição Química do Café	22
2.7.2 Defeitos da Bebida.....	24
2.7.3 Qualidade e Sistema de Classificação	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Materiais Utilizados.....	29
3.2 Síntese e Caracterização dos Polímeros Condutores	30
3.3 Desdopagem e Redopagem de PANI(EB) e POEA(EB).....	30

3.4	Fabricação dos Filmes Ultrafinos por Automontagem Camada-a-Camada.....	32
3.4.1	Limpeza dos substratos	32
3.4.2	Deposição dos Filmes Ultrafinos.....	34
3.4.2.1	Estudo de POEA e PANI com diferentes dopantes	34
3.4.2.2	Sensores Baseados em Outros Materiais.....	35
3.5	Instrumentação	35
3.6	Impedometria Elétrica	37
3.7	Preparação dos Cafés	37
3.8	Análise de Componentes Principais	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1	Caracterização dos Sensores de POEA e PANI com Diferentes Ácidos Dopantes	41
4.1.1	Classificação de Cafés por Impedometria	50
4.2	Seleção de Materiais Poliméricos para Classificação de Cafés.....	56
4.2.1	Crescimento de Filmes baseados em Polipirrol.....	56
4.2.2	Crescimento de Filmes Baseados em PEDOT(PSS)	61
4.2.3	Classificação de Cafés Com sensores Baseados em PEDOT, PHMB, POEA e Materiais Graxos	65
4.3	REVERSIBILIDADE DOS SENSORES.....	75
4.4	Discussão Geral.....	79
5	CONCLUSÕES	85
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 PRINCIPAIS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA.....	7
TABELA 4.1 FREQUÊNCIA ÓTIMA DE OPERAÇÃO PARA SENSORES DE POEA E PANI REDOPADOS EM DMAC, COM E SEM MEDIDAS RUIDOSAS	52
TABELA 4.2 FREQUÊNCIA ÓTIMA DE OPERAÇÃO COM E SEM MEDIDAS RUIDOSAS, APÓS SUBTRAÇÃO DO SINAL DO SENSOR SEM FILME	55
TABELA 4.3 FREQUÊNCIA ÓTIMA DE OPERAÇÃO PARA CLASSIFICAÇÃO DE CAFÉS POR QUALIDADE GLOBAL E TIPO DE GRÃO DEFEITUOSO	68

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO TRANS-POLIACETILENO	3
FIGURA 2.2 ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DA POLIANILINA	6
FIGURA 2.3 ESTRUTURA QUÍMICA DOS DIVERSOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA	8
FIGURA 2.4 PROCESSO DE DOPAGEM DA POLIANILINA.....	8
FIGURA 2.5 ESTRUTURA DA POLI(O-ETOXIANILINA), BASE ESMERALDINA	9
FIGURA 2.6 ESQUEMA ESTRUTURAL DO POLIPIRROL, FORMA REDUZIDA	10
FIGURA 2.7 ESQUEMA ESTRUTURAL DO POLITIOFENO, FORMA REDUZIDA	11
FIGURA 2.8 ESQUEMA ESTRUTURAL DO POLI(3,4-ETILENODIOXITIOFENO), FORMA REDUZIDA	11
FIGURA 2.9 DIAGRAMAS DE PLANO-COMPLEXO (NYQUIST) E DE BODE.....	17
FIGURA 3.2 (A) PARTÍCULAS DE POEIRA ADERIDAS ELETROSTATICAMENTE SOBRE O ELETRODO; (B) ELETRODO APÓS LIMPEZA COM DETERGENTE NEUTRO.....	34
FIGURA 3.3 SISTEMA DE IMPEDOMETRIA, INCLUINDO CONJUNTO SENSORIAL IMERSO EM CAFÉ	37
FIGURA 4.1 ESPECTROS DE UV-VIS PARA FILMES TESTADOS PARA CAFÉ EM TRABALHO ANTERIOR DO GRUPO DE SENSORES, 1 E 5 CAMADAS OU BICAMADAS SOBRE VIDRO ÓTICO [43]	42
FIGURA 4.2 ESPECTROS DE UV-VIS PARA OS POLÍMEROS REDOPADOS COM DIFERENTES ÁCIDOS SULFÔNICOS, 1 CAMADA SOBRE VIDRO ÓTICO	44
FIGURA 4.3 CRESCIMENTO DE FILMES MULTICAMADAS DE POEA REDOPADA, 3 E 5 IMERSÕES NA SOLUÇÃO DE POLÍMERO DOPADO EM DMAC.	45
FIGURA 4.4 CRUVAS DE CRESCIMENTO DE FILMES MULTICAMADAS DE POEA COM DIVERSOS DOPANTES, SOLUÇÕES EM PH 3,0.....	46
FIGURA 4.5 IMAGENS DE AFM ILUSTRANDO A SUPERFÍCIE DO VIDRO: (A) LIMPO IMEDIATAMENTE ANTES DA ANÁLISE; (B) APÓS LIMPEZA E ARMAZENAGEM EM FRASCO PLÁSTICO	47
FIGURA 4.6 IMAGENS DE AFM DE FILMES DE UMA CAMADA DE POEA DOPADA COM DIFERENTES ÁCIDOS: (A) POEA(TSA); (B) POEA(BSA); (C) POEA(CSA); (D) POEA(DBSA).	48
FIGURA 4.7 IMAGENS DE AFM DE FILMES DE UMA CAMADA DE PANI DOPADA COM DIFERENTES ÁCIDOS: (A) PANI(TSA); (B) PANI(BSA); (C) PANI(CSA); (D) PANI(DBSA), EM DMAC	49
FIGURA 4.8 GRÁFICO DE PCA PARA $\tan \phi$ BASEADO EM F_{\max}^{CR} , CONTENDO TODOS OS SENSORES. PONTOS VAZADOS REPRESENTAM MEDIDAS RUIDOSAS.....	53
FIGURA 4.9 GRÁFICO DE PCA PARA SENSOR DE POEA(CSA), CAPACITÂNCIA, E SENSOR POEA(BSA), $\tan \phi$. PONTOS VAZADOS REPRESENTAM MEDIDAS RUIDOSAS.	54
FIGURA 4.10 ESPECTRO DO PPY(ALDRICH) E DO PHMB(HCL) EM SOLUÇÃO AQUOSA	57

FIGURA 4.11 CRESCIMENTO DE CAMADAS SUCESSIVAS DE PPY(ALDRICH).....	58
FIGURA 4.12 CRESCIMENTO DE BICAMADAS DE PHMB(HCL)/PPY(ALDRICH).....	59
FIGURA 4.13 CRESCIMENTO DE 10 BICAMADAS ALTERNADAS DE POEA(HCL)/PPY(ALDRICH)	59
FIGURA 4.14 ESPECTRO DAS SOLUÇÕES DE PPY(ALDRICH) E POEA(HCL) DEMONSTRANDO A INTERAÇÃO ENTRE OS MATERIAIS	60
FIGURA 4.15 BANDAS EM 627 NM INDUZIDAS PELA INTERAÇÃO ENTRE AS CAMADAS NOS FILMES ALTERNADOS DE POEA(HCL)/PPY(ALDRICH).....	61
FIGURA 4.16 ESPECTRO DE PEDOT(PSS) EM SOLUÇÃO, ILUSTRANDO INTERAÇÃO COM A POEA(HCL) .	62
FIGURA 4.17 CRESCIMENTO DE CAMADAS SUCESSIVAS DE PEDOT(PSS), MOSTRANDO COMPORTAMENTO DE CRESCIMENTO LINEAR.....	62
FIGURA 4.18 CRESCIMENTO DOS FILMES DE PEDOT(PSS)/PHMB(HCL).....	63
FIGURA 4.19 CRESCIMENTO DE FILME AUTOMONTADO DE PEDOT(PSS)/POEA(HCL)	64
FIGURA 4.20 CRESCIMENTO DE CAMADAS DE PEDOT(PSS)/POEA(HCL): (A) AJUSTES LINEARES DO CRESCIMENTO DAS CAMADAS; (B) DESLOCAMENTO PARA O VERMELHO DO PICO DA BANDA POLARÔNICA DA POEA(HCL)	64
FIGURA 4.21 CRESCIMENTO DE CAMADAS DE PHMB(HCL)/PSS	65
FIGURA 4.22 AJUSTE LINEAR DO CRESCIMENTO DE CAMADAS DE PHMB(HCL)/PSS	65
FIGURA 4.23 GRÁFICO DE PCA PARA CLASSIFICAÇÃO DE PVAC, MEDIDAS DE RESISTÊNCIA E CAPACITÂNCIA PARA AMBOS SENSORES: PEDOT/PHMB E POEA/CA, SEM (A E B) E COM (C E D) A QUARTA RÉPLICA DE MEDIDAS	70
FIGURA 4.24 MICROGRAFIA ÓTICA ILUSTRANDO CONTAMINAÇÃO BACTERIANA DOS ELETRODOS UTILIZADOS EM CAFÉ E ARMAZENADOS EXPOSTOS AO AR EM ARMÁRIO FECHADO.	71
FIGURA 4.25 GRÁFICO DE PCA PARA CLASSIFICAÇÃO DE GSTP, SENSORES: PEDOT/PHMB, POEA/PMA E POEA(EB)/BEHHP, SEM (A E B) E COM (C E D) A QUARTA RÉPLICA DAS MEDIDAS ...	72
FIGURA 4.26 GRÁFICO DE PCA PARA CLASSIFICAÇÃO DE GSTP, SENSORES: PEDOT/PHMB E POEA/CA, SEM (A E B) E COM (C E D) A QUARTA RÉPLICA DAS MEDIDAS	73
FIGURA 4.27 GRÁFICO DE PCA PARA CLASSIFICAÇÃO DE PVAC+GSTP, SENSORES: PEDOT/PHMB E POEA/CA, SEM (A) E COM (B) A QUARTA RÉPLICA DAS MEDIDAS.....	74
FIGURA 4.28 CRESCIMENTO DO FILME DE CAFÉ DEPOSITADO SOBRE O ELETRODO SEM FILME EM FUNÇÃO DO TEMPO DE USO DO ELETRODO: (A) COMPARAÇÃO DO ELETRODO UTILIZADO COM ELETRODOS LIMPOS; (B) HISTÓRICO DE USO DO ELETRODO; (C) CRESCIMENTO DA CAPACITÂNCIA EM 1 KHZ, EVIDENCIANDO O ACÚMULO DE CAFÉ.....	76
FIGURA 4.29 CICLAGEM DE ELETRODOS SEM FILME EM ÁGUA E CAFÉ (ACIMA) E EM ÁGUA/CAFÉ/DETERGENTE (ABAIXO), DEMONSTRANDO A DEPOSIÇÃO DE CAFÉ SOBRE O ELETRODO E A REMOÇÃO DO MESMO APÓS TRATAMENTO COM DETERGENTE.....	77

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ρ – resistividade elétrica

ϕ – ângulo de fase

f – frequência da tensão alternada senoidal

$\tan \phi$ – tangente do ângulo de fase

T.I. – tempo de integração das medidas de impedância

V_{AC} – amplitude da tensão alternada senoidal

V_{DC} – tensão contínua de polarização

Z' – impedância real

Z'' – impedância Imaginária

BEHHP – Bis(2-etilhexil) fosfato de hidrogênio

BSA – Ácido benzenossulfônico

CA – Ácido Capróico (ácido hexanóico)

CpOH – Álcool Caprílico (n-octanol)

CSA – Ácido canforsulfônico

DBSA – Ácido dodecilbenzenossulfônico

DMAc – n,n-dimetilacetamida

DSA – Ácido dodecilssulfônico

NaLS – Lignossulfonato de Sódio

NaPSS – Poli(estirenosulfonato de sódio)

PA – Poliacetileno

PANI – Polianilina

PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)

PHMB – Poli(hexametileno biguanida)

PMA – Poli(metacrilato de sódio)

POEA – Poli(*o*-etoxianilina)

PPY – Polipirrol

PSS – Poli(estirenosulfonato de sódio)

SAA – Ácido sulfanílico (aminossulfônico)

SSA – Ácido sulfossalicílico

TSA – Ácido toluenosulfônico

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais sensoativos tem aumentado nos últimos anos de forma intensa, como pode ser observado por uma rápida inspeção da literatura disponível. Dentre as inúmeras classes de materiais com propriedades adequadas para esta finalidade, os polímeros condutores têm recebido considerável atenção pela combinação de propriedades que apresentam: versatilidade, processabilidade em solução e a baixas temperaturas, possibilidade de construção de dispositivos nanostruturados por técnicas simples, propriedades óticas e elétricas ajustáveis quimicamente, baixa densidade, entre outras [1].

Uma das aplicações em sensoriamento onde estes materiais têm sido usados é nos chamados "narizes" e "línguas" eletrônicos, sensores de aroma e paladar, respectivamente. Mais especificamente para sensores de paladar, bebidas de composição complexa, tais quais o café, leite, cerveja, vinho, sucos naturais, e outras de composição mais simples, como água mineral, têm sido investigadas com o uso destes sensores, que se baseiam no princípio de seletividade global inerente aos mamíferos, que reconhecem apenas poucos tipos básicos de paladar (salgado, doce, azedo, amargo e umami).

Os sensores de paladar são também sensíveis a estes tipos básicos, e pela combinação de sensores com resposta otimizada para cada tipo de sensação de paladar ou outro aspecto relevante da bebida, pode-se criar uma "impressão digital" do analito, para que posteriormente possa-se comparar com substâncias semelhantes "padronizadas" por degustadores humanos especializados. Os potenciais de aumento de produtividade industrial, melhoria de qualidade, diversificação de produtos e detecção de problemas nas etapas iniciais dos processos são grandes, e a indústria de alimentos tem se mantido atenta a estes desenvolvimentos. O destaque do Brasil no cenário agroindustrial mundial é fator de forte motivação para a realização deste trabalho, que está inserido nas linhas de pesquisa da EMBRAPA Instrumentação Agropecuária em São Carlos. Trabalhando intensamente em pesquisa básica e aplicada com polímeros condutores, estudos anteriores deste grupo demonstraram a viabilidade técnica da construção de sensores de

paladar baseados nestes materiais para bebidas, utilizando métodos de interrogação elétrica. Neste contexto, o presente trabalho se insere objetivando selecionar composições de materiais baseadas nestes polímeros adequadas à análise de cafés, ao mesmo tempo em que busca por correlações entre propriedades físico-químicas e a capacidade sensorial.

2 REVISÃO LITERÁRIA

Apresenta-se neste capítulo uma breve revisão da literatura especializada, enfocando os tópicos mais relevantes associados às pesquisas realizadas no escopo da presente dissertação.

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Uma característica comum a todos os polímeros condutores é a presença de duplas ligações conjugadas, pois é através destas que os portadores de carga se movem. No entanto, esta é uma condição necessária porém não suficiente para a condução das cargas elétricas¹. Para um polímero estruturalmente perfeito, como por exemplo a estrutura ideal do poliacetileno (PA), não haverá possibilidade de condução de eletricidade, porque não há portadores de carga livres, ou seja, capazes de se movimentarem na presença de um campo elétrico.

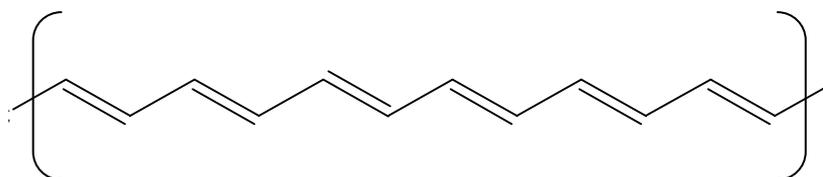


Figura 2.1 representação esquemática da estrutura do trans-poliacetileno

Porém, quando “defeitos” são introduzidos na estrutura do material causando um desbalanceamento de cargas ao longo da cadeia principal do mesmo, as duplas ligações adquirem “mobilidade”, ou seja, podem deslocar-se para um lado ou para o outro ao longo da cadeia principal, através da ressonância entre a dupla ligação e o defeito estrutural conjugado (excesso ou deficiência de elétrons). A velocidade destes “saltos” eletrônicos (*hopping*) é extremamente alta, e na prática o fenômeno que se observa é uma *deslocalização* dos elétrons das ligações do tipo π , no efeito chamado de

¹ Exclui-se desta discussão os polímeros cuja condutividade elétrica é puramente ou majoritariamente iônica, inclusive porque para os mesmos, grande parte da discussão do presente trabalho não se aplica. Tais materiais, embora empregados comercialmente e cientificamente, possuem via de regra valores muito baixos de condutividade elétrica, sendo assim ainda pouco importantes para as aplicações aqui descritas.

conjugação π . Muito mais conhecida, e para efeitos ilustrativos muito semelhante, é a deslocalização que ocorre no anel do benzeno, onde os elétrons das ligações π encontram-se fracamente presos aos átomos de carbono do anel, permitindo que as conformações isoméricas do benzeno se alternem incessantemente em alta velocidade. Em materiais poliméricos, o resultado desta conjugação é dramático: o material passa a conduzir eletricidade em um patamar espantosamente maior (10^5 - 10^{15} vezes maior), passa a absorver fortemente radiação na faixa do visível e do infravermelho próximo e torna-se virtualmente insolúvel e infusível, devido à elevada rigidez estrutural adquirida. Este comportamento é, em maior ou menor grau, observado em todos os polímeros condutores conhecidos.

Foi somente em 1.977 que se iniciou a era dos polímeros condutores tal qual a conhecemos hoje, a partir da descoberta da condutividade elétrica do PA dopado com iodo [2]. O mais impressionante foi o valor de até 10^5 S/cm obtido em experimentos otimizados, comparável à condutividade dos metais. Cálculos teóricos indicam que a condutividade do PA poderia atingir 10^7 S/cm, maior inclusive que a dos metais mais condutivos conhecidos [3]. Porém, a elevada instabilidade do material frente ao oxigênio do ar e a infusibilidade e insolubilidade do mesmo limitam muito a aplicação tecnológica deste material.

2.1.1 DOPAGEM DE POLÍMEROS CONDUTORES

O fenômeno de dopagem induzindo condutividade elétrica é a idéia central que diferencia os polímeros condutores dos demais materiais poliméricos. De acordo com MacDiarmid [4], a definição de dopante para polímeros condutores seria: "...uma substância, onde uma quantidade relativamente pequena da mesma altera drasticamente as propriedades eletrônicas, óticas, magnéticas e/ou estruturais do polímero, acompanhadas por um grande aumento na condutividade (elétrica)".

Embora a quantificação de "uma quantidade relativamente pequena" seja problemática e bastante subjetiva, é certo que comparativamente a materiais semicondutores tradicionais é muito maior do que pode parecer. Para muitos

materiais, a relação molar de meros de polímero condutor para dopante é de 2:1 a 4:1, ou seja, para cada dois a quatro meros presentes na cadeia do polímero condutor, necessita-se de uma molécula de dopante para induzir valores elevados de condutividade elétrica. Apesar deste fato, a definição de MacDiarmid é bastante abrangente e aceita, e encaixa-se bem no que se tem como idéia geral do que seja um material dopante.

Basicamente existem dois métodos principais para dopar um polímero condutor [5]:

- **Dopagem Redox**, ou seja, oxidando ou reduzindo o polímero (em princípio reversivelmente), removendo ou adicionando elétrons. Exemplo clássico é a dopagem tipo *p* ou tipo *n* do PA, feita com I_2 e K, respectivamente, para remover ou inserir elétrons na cadeia do polímero, criando os defeitos polarônicos responsáveis pela condutividade do material; outros polímeros condutores importantes, tais como polipirrol (PPY) e politiofeno (PT), são também dopáveis por este método;
- **Dopagem Ácida/Básica**, onde a criação de defeitos ocorre sem a alteração do número de elétrons do polímero. Este é o caso da polianilina (PANI) e seus derivados, em que a dopagem ocorre por protonação, ou seja, prótons são adicionados aos grupos imina do material (Figura 2.4), resultando num rearranjo estrutural do material. A compensação da carga positiva adicional ocorre pela incorporação de um contra-íon (ânion), que balanceia eletricamente o polímero. Na somatória final não ocorre alteração no número de elétrons, mas cargas positivas foram criadas pelo balanceamento ineficiente promovido pelo contra-íon. Exemplos de polímeros condutores dopáveis por base são os polifluorenos [6], classe de polímeros condutores desenvolvida recentemente, que são dopáveis de modo semelhante à polianilina, porém as cargas (negativas) são balanceadas por contra-íons positivos (por exemplo, cátions de metais alcalinos como o potássio).

Um terceiro método pouco comum mais interessante de dopagem é a dita dopagem por injeção de carga, onde uma fina camada de material é depositada sobre uma camada isolante que recobre um eletrodo metálico (configuração MIS, *Metal-Insulator-Semiconductor*). A aplicação de uma diferença de potencial entre a camada polimérica e o eletrodo metálico causa o aparecimento de um gradiente de cargas no filme, culminando com a formação de uma "camada de acumulação" de cargas junto ao dielétrico, resultando em um fenômeno de dopagem do filme sem a necessidade de um agente químico externo. Este tipo de dopagem, embora pouco usual, possui duas características muito importantes: (i) permite o estudo de propriedades físicas do polímero sem a interferência de outras espécies químicas, e (ii) permitiu a descoberta do fenômeno de supercondutividade em polímeros, relatado para o poli(3-hexiltiofeno) regioregular dopado por esta técnica [7].

2.1.2 PRINCIPAIS CLASSES DE POLÍMEROS CONDUTORES

2.1.2.1 POLIANILINAS

A polianilina é o representante de uma classe de polímeros que consiste na condensação de moléculas de anilina. Inúmeras variações estruturais podem ser obtidas para estes materiais, de acordo com grupos substituintes do anel aromático ou do nitrogênio, posições de crescimento da cadeia (*orto*, *meta* ou *para*), etc. Estes polímeros possuem uma característica intrínseca muito importante que é a possibilidade de existirem em diversos graus de oxidação, onde três estados mais importantes são tipicamente reconhecidos, conforme ilustrado pela Figura 2.2 e pela Tabela 2.1.

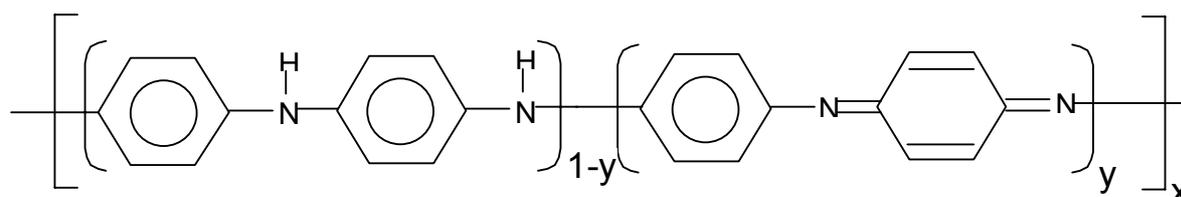
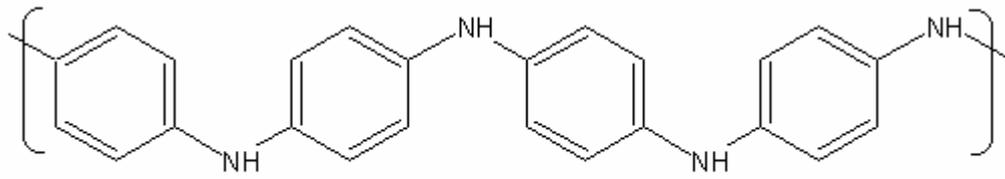


Figura 2.2 estrutura esquemática da polianilina

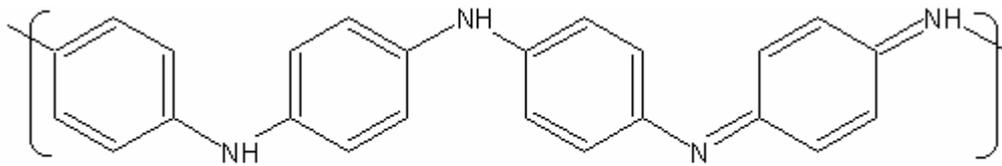
Tabela 2.1 Principais estados de oxidação da polianilina

Denominação	Valor de y	Característica
Leucoesmeraldina	0	Polímero totalmente reduzido, incolor, solúvel e isolante
Esmeraldina (base)	0,5	Polímero parcialmente oxidado, solúvel, cor marrom (sólido), azul (em solução), isolante
Esmeraldina (sal)	0,5	Polímero parcialmente oxidado, solúvel quando adequadamente dopado, cor verde-preta (sólido), verde intenso (em solução), condutor
Pernigranilina	1	Polímero totalmente oxidado, cor violeta, brilho acobreado, pouco solúvel e isolante

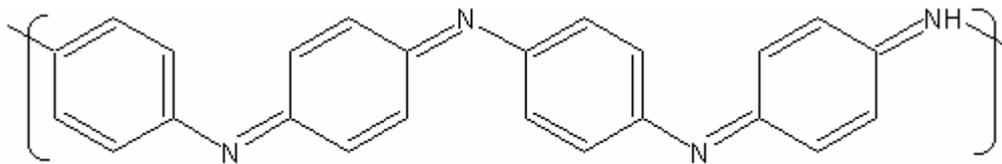
Estendendo o conceito de dopagem exposto acima, temos que a *protonação* (ou seja, a inserção de prótons na estrutura do polímero) da PANI, por exemplo, por tratamento em HCl, resulta em dopagem do polímero devido à formação de um polycation estável, o sal de esmeraldina, que contém a banda polarônica semi-preenchida tendo deste modo a sua condutividade elétrica aumentada drasticamente, de $\sim 10^{-10}$ S/cm para $\sim 10^0$ S/cm (2 – 5 S/cm para pastilhas prensadas ou filmes).



polianilina - forma leucoesmeraldina (base)

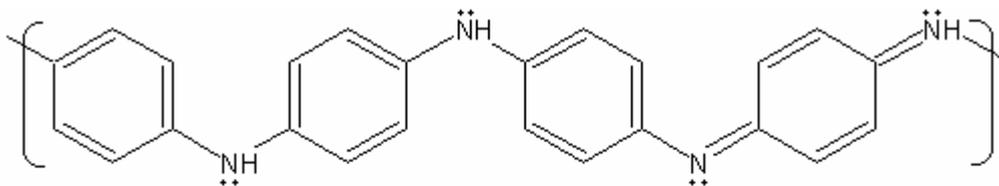


polianilina - forma esmeraldina (base)

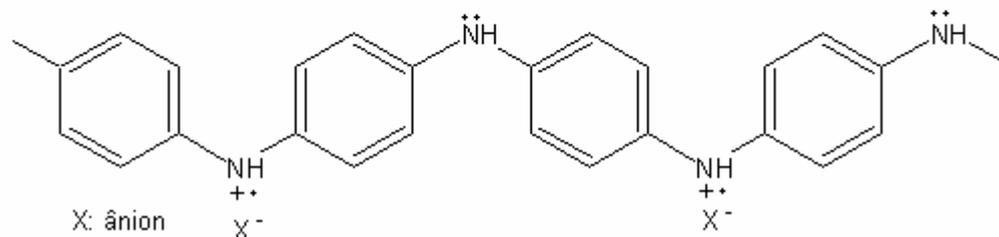
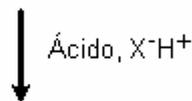


polianilina - forma pernigranilina (base)

Figura 2.3 Estrutura química dos diversos estados de oxidação da polianilina



Base esmeraldina, azul (isolante - 10^{-10} S/cm)



Sal de Esmeraldina, verde (condutor - 10^{-1} a 10^2 S/cm)

Figura 2.4 Processo de dopagem da polianilina

De modo genérico, o tratamento da polianilina na forma de base esmeraldina com ácidos fortes ($pK < 3,0$) promove a protonação do polímero, resultando na formação do sal esmeraldina, eletricamente condutor. Um grande número de ácidos tem sido utilizado para dopar a polianilina, sendo os mais comuns: sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl), fosfórico (H_3PO_4), dicloroacético ($CHCl_2COOH$), e diversos ácidos sulfônicos orgânicos, destacando-se os ácidos canforsulfônico (CSA), dodecilbenzenossulfônico (DBSA), metanossulfônico (MSA) e toluenossulfônico (TSA). Os ácidos sulfônicos orgânicos têm a vantagem de poderem apresentar-se como compostos das mais variadas naturezas (polaridade, aromaticidade, funcionalidade, massa/volume molecular), permitindo que diversas propriedades do material sejam ajustadas pelo uso de determinada molécula.

Outros polímeros derivados da anilina apresentam propriedades interessantes, tais como solubilidade em água e em solventes orgânicos, como por exemplo a poli(*o*-etoxianilina) (POEA), ou a polianilina sulfonada (SPAN), obtida pela sulfonação em solução da polianilina. Tais materiais possuem alto potencial para aplicação em sensores pela solubilidade apresentada, porém, a condutividade destes é menor que a da polianilina.

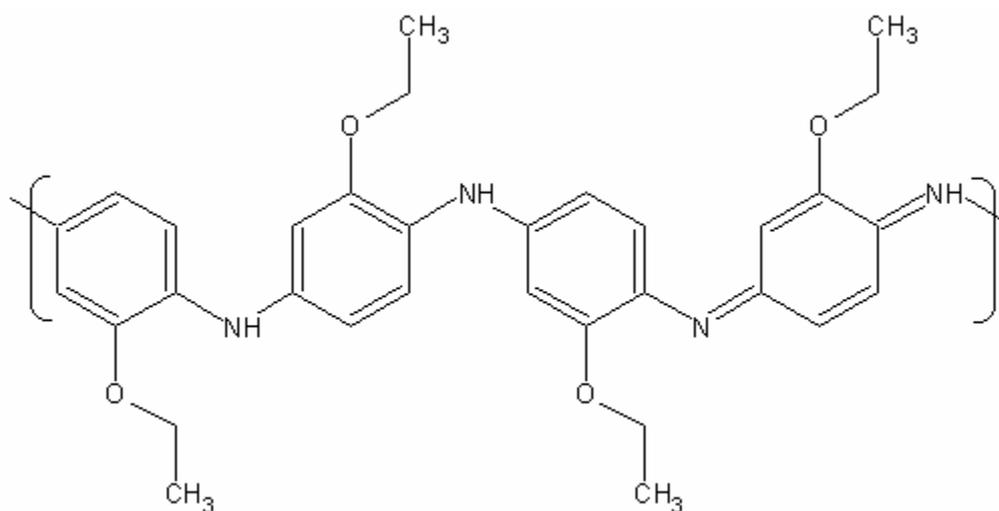


Figura 2.5 Estrutura da poli(*o*-etoxianilina), base esmeraldina

2.1.2.2 POLIPIRROL

O polipirrol é um polímero também muito estudado, geralmente sintetizado de forma semelhante a PANI, porém mais comumente utilizando cloreto férrico como oxidante [8,9]. Apresenta elevada variação volumétrica quando alterado seu estado de oxidação, e por este motivo, muito estudado para aplicação em atuadores poliméricos e músculos artificiais [10], mas também largamente aplicado para outras finalidades tais como sensores [11-13], substrato para metalização [14], entre outras. Considerado por muito tempo insolúvel e infusível, pode agora ser processado na forma de soluções aquosas [15] ou baseadas em solventes convencionais [16,17] devido aos recentes avanços obtidos com a técnica de solubilidade induzida pelo contra-íon, semelhante ao que foi desenvolvido para a polianilina.

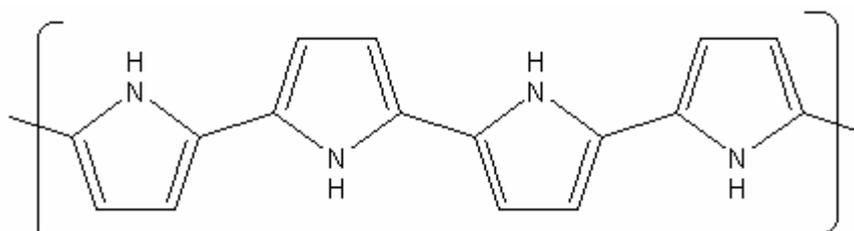


Figura 2.6 Esquema estrutural do polipirrol, forma reduzida

Recentemente foram desenvolvidos métodos para obtenção de nanofibras de polipirrol em larga escala [18], e estudos vem sendo realizados em nossos laboratórios para determinar a eficácia destas estruturas em sensores (de PANI, POEA e PPY), onde se espera que a elevada área superficial traduza-se em sensibilidade melhorada.

2.1.2.3 POLITIOFENO

Os politiofenos de uma maneira geral apresentam o fenômeno de luminescência sob determinadas condições, o que os tornam materiais particularmente interessantes em aplicações fotoeletrônicas tais como diodos emissores de luz poliméricos (PLED's) [19]. Adicionalmente, alguns materiais, tais como o poli(ácido 3-tiofenoacético) (PTAA) e o poli(3,4-etilenodioxítiofeno), (PEDOT) apresentam solubilidade em água quando adequadamente dopados,

permitindo assim a fabricação de dispositivos por rotas simplificadas a partir de soluções aquosas [19, 20].

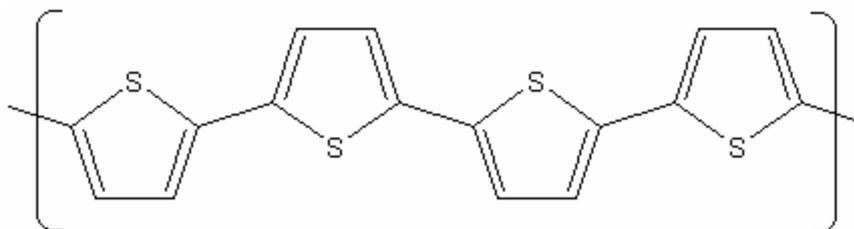


Figura 2.7 Esquema estrutural do politiofeno, forma reduzida

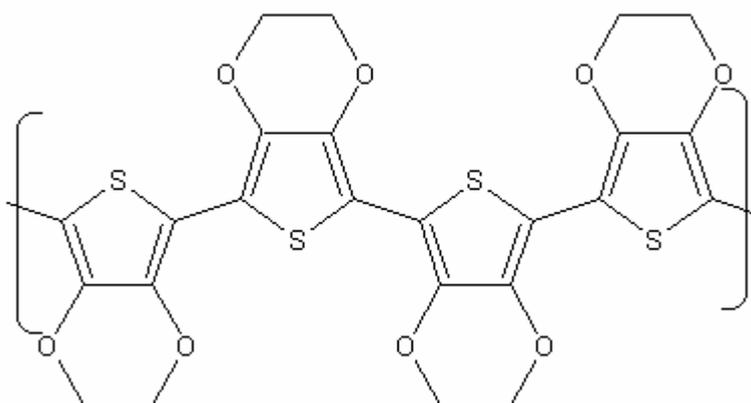


Figura 2.8 Esquema estrutural do poli(3,4-etilenodioxitiofeno), forma reduzida

Outra particularidade desta classe de polímeros é apresentar supercondutividade [7] e ferromagnetismo [21], propriedades ainda não descritas em outras classes de polímeros orgânicos.

Outros polímeros citados na literatura são: poli(*p*-fenileno-vinileno) e derivados [22], polibenzidina [23], policarbazol [24], dentre muitos outros.

2.2 SENSORES GUSTATIVOS

Sensor gustativo é uma denominação dada a sensores que pretendem simular o funcionamento do sentido de paladar. Como não há ainda uma nomenclatura oficial recomendada para estes dispositivos, diversas denominações são encontradas na literatura: sensores gustativos, sensores de paladar, língua eletrônica, *E-tongue* (derivado de *Electronic tongue*), ou a denominação genérica de “arranjo de sensores não seletivos”, pois esta é efetivamente a natureza deste tipo de dispositivo.

Basicamente, quatro tecnologias de língua eletrônica já foram desenvolvidas: a primeira, desenvolvida por Toko e colaboradores no Japão [25-30], é composta por membranas de PVC plastificado (dioctilfenil fosfonato) contendo lipídios dispersos: dioctil fosfato, cloreto de trioctilmetilamonio, oleilamina, álcool decílico, difenil ésterfosfato, bis(2-etilhexil) esterfosfato, bis-*n*-decil esterfosfato, oleil esterfosfato, ácidos oleico, capróico, caprílico, cáprico, láurico, palmítico, esteárico e linolêico; medidas potenciométricas de oito unidades sensoriais imersas no líquido de interesse contra um eletrodo de Ag/AgCl geram diferentes padrões sensoriais característicos para os diferentes paladares.

A segunda tecnologia foi desenvolvida na Universidade de Roma “Tor Vergata” em cooperação com a Universidade de São Petersburgo, Rússia, e utiliza como materiais ativos vidros calcogênicos, membranas de PVC e eletrodos convencionais (metais nobres), em medidas de potenciometria; tem sido utilizada na análise de sucos de frutas, bebidas alcoólicas, café, chá, vinhos e água mineral [31-34]. Novos desenvolvimentos têm sido feitos na Universidade de São Petersburgo com o uso de Metaloporfirinas e Ftalocianinas [35].

O terceiro tipo de língua eletrônica, desenvolvido na Universidade de Linköping, Suécia, é baseado em medidas de voltametria utilizando seis eletrodos de trabalho de metais nobres: ouro, irídio, paládio, platina, rênio e ródio. O contra eletrodo é de prata, e análises de sucos cítricos, tomate, chá, leite, culturas de bactérias e fungos e água potável vêm sendo realizadas [36-40].

A quarta tecnologia de língua eletrônica é a desenvolvida pela Embrapa Instrumentação Agropecuária, utilizando como sensores polímeros condutores mistos com lipídios e polímeros naturais, e medidas elétricas de corrente alternada (espectroscopia de impedância). Este sistema é capaz de reconhecer os cinco padrões de paladar abaixo do limite de detecção da língua humana, bem como detectar efeitos de supressão de paladar (por exemplo, a supressão do sabor amargo pelo sabor doce) [41,42]. Esta língua eletrônica vem sendo

utilizada para análise de: sucos de frutas, leite, vinhos, café, presença de poluentes e substâncias húmicas em águas, e outras bebidas [41-44].

Alguns trabalhos ilustram o uso de sensores de gás (“Narizes Eletrônicos”) na análise de amostras líquidas [33,45-48], porém com resultados não tão estimulantes quanto os observados com o uso de sensores imersos nos meios líquidos. Também polímeros condutores têm sido utilizados na confecção de sensores para gases, tendo sido utilizados com sucesso na classificação de óleo de oliva [49,50].

O uso de polímeros condutores mistos com substâncias lipídicas e outros materiais sensoativos apresenta-se promissor tanto para análise de aromas quanto para análise de paladares pela característica destes materiais de alterar tanto a resistividade elétrica quanto a constante dielétrica em função do analito em questão; também são capazes de interagir com variadas estruturas químicas através de ligações iônicas, pontes de hidrogênio, forças dispersivas e em alguns casos mesmo ligações covalentes. Aliando esta versatilidade química com a capacidade de transdução de sinal, esta modulada pelas alterações da resistividade elétrica e constante dielétrica do filme, temos que as possibilidades de engenharia da resposta elétrica em função do analito de interesse são enormes.

2.3 AUTOMONTAGEM DE FILMES POLIMÉRICOS ULTRAFINOS

A técnica de automontagem tornou-se muito popular nos últimos anos pela simplicidade e versatilidade permitidas na construção de dispositivos molecularmente ordenados, notadamente sensores [12,51-54] e dispositivos óticos [55-57].

Basicamente, o processo de automontagem de filmes ultrafinos consiste na adsorção alternada de camadas dos materiais de interesse sobre um substrato, pela imersão em soluções (geralmente aquosas) diluídas dos ditos materiais, intercalando com lavagem do substrato sendo recoberto no solvente utilizado com o mesmo pH das soluções de deposição. Tempos curtos, em torno de 3 a 20 minutos são necessários para a formação de cada camada.

Múltiplas camadas podem ser construídas, chegando à casa das centenas, e a arquitetura molecular pode ser finamente talhada selecionando-se os materiais que formarão cada camada, que podem ser polímeros orgânicos sintéticos [12,51,54,56-73], biopolímeros [51,68,69,74], polímeros inorgânicos [54, 73], proteínas ou enzimas [51,53,55,66], compostos orgânicos de baixo peso molecular [52,56,63], microorganismos [60], compostos organometálicos [75], compostos inorgânicos estruturados (incluindo argilominerais) [55,57,61,62,76], ácidos graxos [43], monômeros para posterior polimerização [77] e até mesmo íons metálicos [55].

As interações entre as camadas moleculares dos diferentes materiais depositados são as forças responsáveis pela formação e coesão do filme ultrafino construído pela técnica de automontagem. Tais interações podem ser iônicas [52,54,57,60,63-69,71,73], ligações de hidrogênio [68], coordenação [52,55,75], complexação por transferência de carga [56,78] ou até mesmo covalentes [76,77].

Os substratos utilizados para deposição podem ser de natureza química variada: vidro [55,56,58-60,68-71,75], quartzo [51,54,55,61,63,68,73], plásticos [64,68,73], silício monocristalino [54,55,61,72,73], mica [55,61], metais [52,53,55,67], ITO [55,57,70,75], óxidos cerâmicos [54,66], semicondutores [64], etc. Diversos tratamentos superficiais podem ser empregados para os substratos antes da deposição: plasma [58], soluções oxidantes [53,55,57,68,69,72], funcionalização com silanos ou alquiltióis [53,54,56,67,77], corrosão alcalina [55,60], recobrimento com polímeros [67], ou mesmo substratos sem nenhum tipo de tratamento prévio [68].

Combinações da técnica de automontagem com outras técnicas de formações de micro- e nanoestruturas também podem ser realizadas com o intuito de aperfeiçoar e refinar os dispositivos baseados nestes materiais; exemplos destes experimentos podem ser obtidos para as seguintes técnicas Lagmuir-Blodgett [59,65], microimpressão [67] e estruturação supramolecular de colóides [79]. Especificamente para polímeros condutores, diversos trabalhos têm sido publicados demonstrando a possibilidade de construir tais estruturas, principalmente utilizando polipirróis [15,72,80], poli(azobenzeno)

[41], politiofenos [51,56,70,81], poli(*p*-fenileno-vinileno) [57], e polianilinas [43,54,62,68-71,73,79,82].

Uma descrição mais detalhada do processo de automontagem de polieletrólitos é dada por Decher [83].

2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

O conceito de resistência elétrica (R) derivado da Lei de Ohm é bastante conhecido e simples de assimilar, e significa a capacidade de um circuito resistir ao fluxo de eletricidade (I), sendo este proporcional à diferença de potencial existente (V):

$$R \equiv \frac{V}{I} \quad (2.1)$$

No entanto, a Lei de Ohm é válida apenas para o resistor ideal, pois despreza efeitos de variações de frequência e deslocamentos de fase. Para analisar e representar circuitos reais utiliza-se a impedância (Z). A unidade da impedância é a mesma que da resistência, ohm (Ω).

Medidas de impedância geralmente são realizadas aplicando tensões senoidais ao sistema e mensurando a amplitude corrente e o deslocamento da fase do sinal resultante em relação ao sinal aplicado.

O sinal aplicado geralmente possui a forma

$$V = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.2)$$

onde $\omega = 2\pi f$.

Em um sistema linear, o sinal de resposta possui a mesma forma de onda, porém com a fase deslocada e com a amplitude diferente,

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.3)$$

onde ϕ é denominado *ângulo de fase* ou *deslocamento de fase*.

A expressão análoga à Lei de Ohm para a impedância é

$$Z = \frac{V_t}{I_t} = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (2.4)$$

sendo então a impedância expressa em termos da magnitude Z_0 e do ângulo (ou deslocamento) de fase ϕ .

Utilizando a relação de Euler

$$e^{j\phi} = \cos\phi + j\text{sen}\phi \quad (2.5)$$

é possível expressar a impedância como função complexa. O potencial pode ser descrito como

$$V_t = V_0 e^{j\omega t} \quad (2.6)$$

e a resposta em corrente como

$$I_t = I_0 e^{j\omega t - \phi} \quad (2.7)$$

sendo a impedância representada então como uma grandeza complexa,

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos\phi + j\text{sen}\phi) \quad (2.8)$$

A resistência e a capacitância guardam relação com a impedância real e a imaginária, respectivamente, através das relações:

$$Z(\omega) = R_s(\omega) - \frac{j}{\omega C_s(\omega)} \quad (2.9)$$

onde o subscrito s indica circuito em série.

As partes real e imaginária da impedância estão relacionadas entre si pelo ângulo de defasagem:

$$\tan\phi = \frac{Z_0 j \text{sen}\phi}{Z_0 \cos\phi} = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.10)$$

A Espectroscopia de Impedância consiste na aplicação de tensões senoidais em um espectro de frequências que geralmente vai de 10 mHz a 1 MHz, de acordo com o sistema sendo analisado. Diversas maneiras de analisar as respostas são utilizadas, mas as duas mais comuns são os diagramas de impedância de plano-complexo (também conhecidos como diagramas de Nyquist) e os diagramas de Bode.

O diagrama de plano-complexo consiste em representar graficamente o negativo da impedância imaginária em função da impedância real. Também é comum a utilização de gráficos de admitância (Y), equivalente ao inverso da

impedância (Z^{-1}) ao invés da impedância. Já o diagrama de Bode consiste em apresentar graficamente o módulo da impedância (ou admitância) e o deslocamento de fase em escala logarítmica em função da frequência radial em escala logarítmica. Pode-se também utilizar gráficos tridimensionais que condensam ambos, plano-complexo e Bode em um só diagrama.

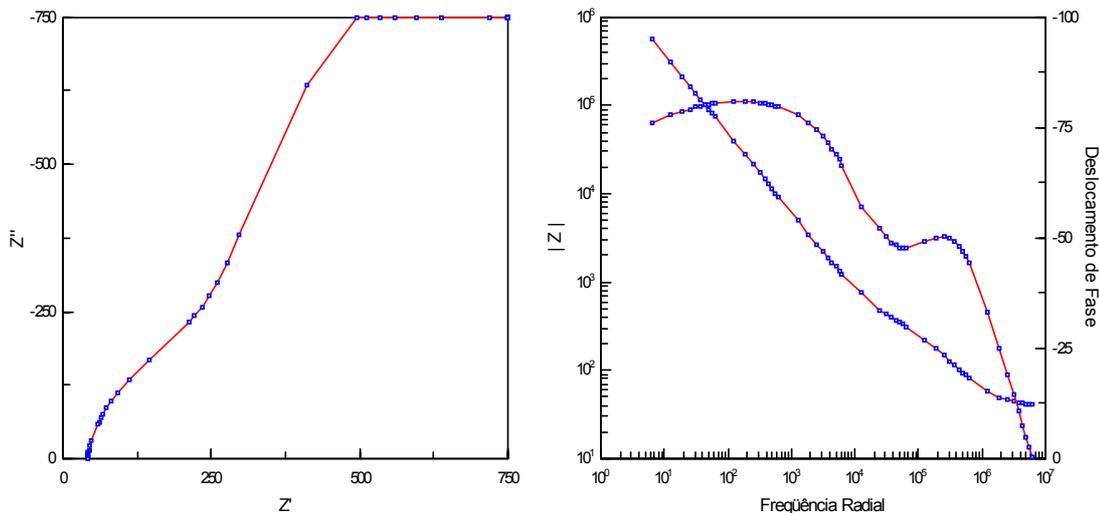


Figura 2.9 Diagramas de plano-complexo (Nyquist) e de Bode.

Uma prática que tem se tornado mais comum com o advento de ferramentas de simulação computacional mais poderosas é a modelagem de circuitos de impedância equivalente ao sistema em estudo. Este tipo de modelagem consiste em assinalar elementos lineares (capacitâncias, resistências e indutâncias) e não-lineares (elementos difusivos, elementos de fase constante, etc) e combinações destes para representar processos físicos e químicos que ocorrem no sistema em estudo. Embora esta metodologia apresente o poder de gerar equações matemáticas bem definidas que modelam o sistema, a mesma deve ser utilizada com extrema cautela e apenas após extensivos ensaios que comprovem a adequação de cada elemento proposto ao circuito, pois, teoricamente, existem infinitos circuitos que podem representar um dado comportamento elétrico observado. O significado físico de cada elemento do circuito é fator primordial para a utilização desta metodologia.

2.5 ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS

Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis*, PCA) é uma técnica estatística que transforma linearmente um conjunto de dados de n variáveis para um conjunto menor de k variáveis não-correlacionadas, que explica uma parcela substancial da informação do conjunto original. As n variáveis originais (X_1, X_2, \dots, X_n) são transformadas em n variáveis (Y_1, Y_2, \dots, Y_n) denominadas componentes principais, de modo que Y_1 é a que explica a maior parcela da variabilidade total dos dados, Y_2 explica segunda maior parcela, e assim por diante.

Os principais objetivos da PCA são:

- Redução da dimensionalidade dos dados;
- Obtenção de combinações interpretáveis de variáveis;
- Descrição e entendimento da estrutura de correlação das variáveis.

A análise é realizada com o intuito de resumir o padrão de correlação entre as variáveis e muitas vezes é possível chegar a conjuntos de variáveis que sejam não correlacionados uns com os outros, levando assim a um agrupamento delas.

Algebricamente, as componentes principais são combinações lineares das variáveis originais. Geometricamente, as componentes principais são as coordenadas dos pontos amostrais de um sistema de eixos obtidos pela rotação do sistema de eixos original, na direção de máxima variabilidade dos dados. A análise de PCA depende apenas da matriz de covariância (Σ) ou da matriz de correlação (ρ) de X_1, \dots, X_n , não requerendo qualquer suposição sobre a forma da distribuição multivariadas; se a normalidade existe a análise é mais sólida, mas na inexistência, ainda é válida.

A análise das componentes principais é um instrumento estatístico que tem como objetivo extrair informações de um grande conjunto de dados (variáveis), através da transformação destas variáveis em um subconjunto menor, mantendo, no entanto, a máxima variância possível. Pela diminuição da

quantidade de variáveis, alguma perda de informação sempre ocorrerá, porém esta perda é feita de tal modo que seja sempre a menor possível.

Em problemas onde não se sabe de antemão quais as variáveis importantes, coleta-se inicialmente o maior conjunto possível de dados, para posterior análise. Talvez nem todas sejam importantes, talvez algumas sejam mais importantes que outras. Neste caso, a análise das componentes principais pode ser extremamente útil para explorar um conjunto grande de dados com o intuito de determinar as variáveis mais significativas. Diversos campos das ciências exatas, sociais, biológicas e de saúde se valem deste tipo de análise para detectar padrões de comportamento em conjuntos grandes e complexos de observações.

No que tange à análise dos sinais provenientes de sensores de paladar, a PCA mostra-se muito útil na medida que os sensores utilizados não são específicos para determinada substância ou característica da amostra, e sim mensuram uma alteração provocada globalmente pelo analito em suas propriedades elétricas. Além disto, um número variável e muitas vezes grande de sensores é utilizado nas análises, que podem por sua vez coletar dados em uma faixa extensa de medida (espectro de freqüências de impedância ou espectro de tensão em voltametria, como exemplos). Estes grandes conjuntos de dados têm de ser analisados comparativamente a outros grandes conjuntos de dados provenientes de amostras semelhantes, com o intuito de diferenciá-las. Como não é sabido de antemão qual tipo de resposta cada sensor fornecerá para cada intervalo de medida, bem como qual dado é relevante para todos os analitos, há de se condensar estas informações da melhor forma possível para que as variáveis determinantes sejam mapeadas e comparadas adequadamente, para que se extraiam então os dados mais relevantes, a partir dos quais se fará a otimização das análises. A análise das componentes principais é fundamental nesta etapa, e muitos trabalhos presentes na literatura sobre sensores gustativos se utilizam desta técnica para a classificação dos padrões de resposta. Firmino [5] ilustra esta utilização na determinação do melhor conjunto de sensores para a classificação de cafés conforme a categoria de Qualidade Global.

2.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy, AFM) é hoje a técnica de microscopia de sonda mais utilizada [84] devido à sua versatilidade e universalidade em termos da natureza das amostras analisáveis. Principalmente para materiais orgânicos, normalmente pouco condutores eletricamente e sensíveis a bombardeamento de radiação, a técnica de AFM mostra-se bastante importante como uma alternativa para a obtenção de imagens de alta resolução sem causar danos à amostra, e sem necessitar de recobrimentos metálicos condutivos.

O princípio da técnica é relativamente simples: uma ponta ultrafina (sonda) geralmente de silício, nitreto de silício ou diamante, presa em um cantilever acoplado a atuadores piezoelétricos é deslizada sobre o material; durante o deslizamento, é forçada para cima e para baixo sobre as rugosidades da superfície em análise, fazendo flexionar o cantilever. Esta flexão é detectada eletricamente ou através da deflexão de um feixe de laser, e processada computacionalmente gerando uma imagem da superfície da amostra [68].

Apesar da aparente simplicidade, muitos parâmetros são críticos para o bom funcionamento da técnica: perfeição da sonda, na forma de um cone com raio na ponta de aproximadamente 4 a 60 nm; as propriedades mecânicas do cantilever devem ser extremamente homogêneas e conhecidas; os atuadores piezoelétricos devem ser precisos o suficiente para permitir deslocamentos nos três eixos espaciais com passos da ordem de nanômetros; são necessárias calibrações periódicas do sistema de varredura (*scanner*); por fim, é necessária a utilização de programas computacionais de análise de imagens específicos para esta finalidade.

Para analisar amostras frágeis, tais como materiais biológicos e filmes poliméricos, é muito utilizado o chamado Modo de Contato Intermitente (*Tapping Mode*), que consiste na oscilação vertical do cantilever sobre a amostra, fazendo com que o mesmo fique tocando a superfície com amplitude e frequência de oscilação muito bem definidas. Um aumento ou diminuição da amplitude de oscilação é interpretado como uma variação da rugosidade do

material. Este modo é não destrutivo e possui a característica de permitir a geração de mapas topográficos tridimensionais da superfície.

O modo de contato intermitente possui uma característica adicional muito interessante que é a possibilidade de realizar a análise dentro de uma câmara contendo fluidos, o que permite no caso dos sensores para líquidos, o mapeamento da superfície *durante* o processo de adsorção das espécies químicas sobre a superfície do sensor. Este modo de obtenção de imagens já foi utilizado anteriormente na análise de sensores de POEA e Lignina Sulfonada para aplicação na análise de café [43, 74], porém não dentro da câmara de fluidos.

Hodges [85] faz uma descrição bastante completa dos principais aspectos da técnica de AFM, incluindo preparação de amostras e calibração, e revisa a aplicação desta técnica para a análise de forças entre superfícies poliméricas e líquidas. Yang et al [86] discute extensamente as vantagens, desvantagens, limitações e potencialidades da técnica de AFM em líquidos, focando a análise de amostras biológicas.

2.7 O CAFÉ E SUA INDÚSTRIA

O café tem sido produto estratégico na economia brasileira desde o século XIX, culminando em 1.902 quando o estado de São Paulo sozinho era responsável por 75 a 90% da produção mundial [87], momento no qual ocorreu o primeiro movimento para controle do comércio no mercado internacional. A própria região de São Carlos, onde se desenvolve a língua eletrônica para classificação de cafés, possui o café como um dos pilares históricos de seu desenvolvimento econômico. Atualmente, o café brasileiro corresponde a quase 30% da produção mundial [88], e em 2.002 a produção atingiu mais de 2,9 milhões de toneladas de grãos verdes [89]. Na safra 2.002/2.003, as exportações corresponderam a mais de 28 milhões de sacas de 60 Kg de grãos verdes [88]. Atualmente, o Brasil é o maior exportador mundial de grãos verdes, com faturamento anual de aproximadamente US\$ 1,25 bilhão.

Neste cenário, torna-se clara a importância do café como produto de suma importância para nossa economia. Considerando-se o crescente mercado dos “cafés diferenciados”, cafés que apresentam um apelo comercial maior seja pelas misturas especiais, pelo uso de grãos finos, cafés cultivados sem uso de agrotóxicos ou adubos químicos (cafés orgânicos), etc, temos que a pressão sobre os produtores e torrefadores por produtos de maior qualidade tem sido também crescente.

Basicamente duas espécies correspondem à quase totalidade do café comercializado no mundo: *Coffea arabica* (café arábica) e *C. canephora* (café robusta ou conillon), que correspondem respectivamente a aproximadamente 70% e 30% do mercado mundial.

2.7.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAFÉ

O café possui uma composição química bastante complexa, e que varia conforme o processamento realizado com os grãos [90,91]. Muitas das substâncias são componentes importantes do aroma e do sabor do café, razão pela qual torna-se muito difícil ou quase impossível a correlação quantitativa entre determinada substância ou grupo de substância com a qualidade da bebida. Deste modo, sensores de paladar não específicos possuem potencial muito maior de aplicação na diferenciação e classificação de cafés em comparação a sensores seletivos.

As principais classes de compostos presentes no café são:

Carboidratos - Uma grande variedade de carboidratos, de mono- a polissacarídeos, é encontrada no café verde e na bebida pronta, embora muitos destes sofram alterações em sua composição química no processamento e preparação [90]; a presença de grãos verdes no produto também altera a composição de carboidratos, na medida que a quantidade de cada composto e mesmo a presença ou ausência se altera de acordo com a fase de desenvolvimento do grão [92]. Apenas a sacarose isoladamente representa 8% em massa do grão seco. Polissacarídeos, incluindo celulose e hemicelulose, correspondem a até 50% da massa seca [93].

Compostos Nitrogenados - Muitos são os compostos nitrogenados encontrados no café, sendo os dois mais importantes os alcalóides cafeína e trigonelina. Estes alcalóides, principalmente a trigonelina, são termicamente instáveis, sendo que grande desta é destruída durante o processo de torra do café [94]. É 100% solúvel em água, deste modo, qualquer quantidade restante será carregada na preparação da bebida; é um dos principais componentes responsáveis pelo sabor amargo da bebida. Da degradação dos alcalóides, derivam uma série de substâncias que fazem parte dos voláteis liberados na preparação da bebida, responsáveis pelo aroma característico do café: pirróis, oxazóis, pirazinas e piridinas. Os principais componentes do aroma do café são: furanos, pirazinas, cetonas, pirróis, hidrocarbonetos, fenóis, ésteres, aldeídos, tiazóis, oxazóis, tiofenos, aminas, álcoois, ácidos carboxílicos, sulfetos, piridinas e lactonas [95].

Ácidos Clorogênicos - Estes ácidos orgânicos são ésteres de ácido quínico, geralmente entre este e os ácidos cafêico e ferúlico. São constituintes muito importantes no paladar do café [96]; diversos são os ácidos clorogênicos, dentre eles: ácidos 3-, 4- e 5-cafeoilquínico, ácidos 3,4-, 3,5- e 4,5-dicafeoilquínico, ácidos 3-, 4- e 5-feruloilquínico, ácido p-coumaoilquínico, ácido cafeoilferuloilquínico, ácido feruloilcafeoilquínico.

Ácidos Carboxílicos - Muito da qualidade do café preparado está associada à presença e proporção dos ácidos carboxílicos alifáticos. Alterações de pH levam à ionização de grupos funcionais, alterando o sabor do produto. Uma grande variedade de ácidos presente em pequenos teores, em alguns casos de apenas 10 ppm, podem induzir na bebida pronta determinados sabores; ácido 2-metilvalérico origina um sabor de cacau ou chocolate, enquanto ácido pirúvico origina um sabor de caramelo queimado [93]. Diversos outros ácido carboxílicos são encontrados no café, a saber: cítrico, málico, acético, oxálico, fórmico, ferúlico, fítico, cumárico [92]. Também ácidos graxos são presentes em grande diversidade: oleico, linoleico, palmítico, esteárico, palmitoleico, mirístico, linolênico, araquídico, eicosenóico e behênico, com predominância para os quatro primeiros [97]. Diversos outros compostos de importância biológica, tais como diterpenos (cafestol, kawheol) [98], enzimas

[99] e pró-vitaminas E (α -, β - e γ -tocoferol) [100], bem como outras com composições nem sempre bem definidas – polipeptídios e polissacarídeos, por exemplo, que são parcialmente degradados durante o processo de torrefação [91].

2.7.2 DEFEITOS DA BEBIDA

A degradação da qualidade do café ocorre principalmente por reações oxidativas que ocorrem no grão, que podem se originar de condições ambientais adversas ainda na lavoura, armazenagem inadequada dos grãos colhidos e/ou pelo ataque de microorganismos [101].

O estágio de maturação ideal para colheita do café é quando o grão apresenta coloração vermelha, sendo denominado "cereja". Os grãos após processamento apresentam coloração verde opaca. No entanto, é prática comum no Brasil a colheita do café pelo método denominado derriça, que é feita arrancando-se com as mãos todos os grãos presentes no ramo do cafeeiro. Como a maturação dos grãos não ocorre de modo uniforme com o tempo, freqüentemente são colhidos muitos grãos ainda no estágio de maturação verde, de qualidade inferior.

O defeito denominado verde não corresponde ao grão colhido verde, ainda que este ocorra em grande quantidade neste tipo de grãos. O defeito denominado verde ocorre quando a película que recobre o grão de café apresenta cor verde-cana. Este tipo de defeito resulta em café com sabor inferior ao grão sem defeito, porém não chega a degradar muito intensamente o sabor da bebida.

O defeito denominado ardido caracteriza-se pela cor parda ou marrom do grão, e geralmente advém de frutos secos no chão, e podem ocorrer por fermentações ou deficiências hídricas durante a maturação.

O defeito denominado grão preto é considerado como defeito capital, e é o estágio máximo da degradação do grão de café. Caracteriza-se pela cor preta dos grãos, e aparece com maior freqüência nos grãos colhidos secos.

Quanto mais tempo os grãos permanecerem na planta ou no chão, maior a incidência de grãos ardidos e pretos.

Um defeito ainda pior que os descritos é o chamado grão verde-preto, que resulta da secagem acelerada de grãos verdes, tipicamente a temperaturas acima de 30 °C em estufas. Estes grãos são por alguns denominados de *stinker* (fedorentos), por resultarem em bebida de qualidade e aroma extremamente ruins. Apenas 2% de grãos deste tipo de defeito degradam a qualidade da bebida, enquanto para um café de qualidade intermediária pode ser necessário até 40% de grãos verdes para atingir a mesma degradação de qualidade.

A importância na determinação destes defeitos decorre da preocupação em melhorar a qualidade da bebida comercializada internamente e melhorar a imagem do Brasil como produtor de cafés de qualidade, aumentando a participação no mercado de cafés especiais. Os grãos defeituosos, apesar de causarem sabores característicos e desagradáveis na bebida, geralmente não são determinados pelos degustadores, devido a uma série de interferências possíveis. Como apenas pela análise dos grãos antes da torra é possível determinar a presença e a quantidade destes grãos, a quantificação destes em amostras de cafés comerciais, torrados e moídos, é praticamente impossível por técnicas usuais.

A língua eletrônica da EMBRAPA vem sendo aplicada na análise de amostras contendo este tipo de grão na tentativa de estabelecer uma técnica de análise capaz de quantificar a presença destes grãos defeituosos para finalidades de classificação. Juntamente como espectrometria de massa acoplada a cromatografia gasosa [102], esta é uma das únicas técnicas que têm sido empregadas com esta finalidade.

2.7.3 QUALIDADE E SISTEMA DE CLASSIFICAÇÃO

A avaliação da qualidade da bebida é complexa, pois diversas características de paladar e aroma são levadas em consideração quando da sua classificação. Também as características de torra e granulometria são

importantes para a classificação [103]. A avaliação, diferenciação e classificação são feitas por degustadores especializados, treinados ao longo de muitos anos para se capacitarem na diferenciação das características sutis das diferentes misturas (*blends*) de café, bem como para detectarem a presença de contaminantes e adulterantes que porventura possam estar presentes.

Conforme observado por Morales [104], não existe um padrão universal de avaliação do café; tais padrões são implantados das mais diversas maneiras por diferentes instituições em níveis internacional, nacional e regional. Isto é compreensível quando consideramos a diversidade que naturalmente ocorre entre os tipos de cafés comercializados no mundo, bem como as diferentes preferências regionais dos consumidores. Levando-se em conta a já citada complexidade intrínseca da bebida, tem-se um quadro onde a padronização de um sistema de classificação é muito difícil.

No Brasil, existem alguns padrões para classificação do café torrado e/ou torrado e moído, embora nenhuma norma de abrangência nacional, conforme observado na própria resolução SAA-37 de 9 de novembro de 2001, instituída pelo governo do Estado de São Paulo para versar sobre a fixação da identidade e qualidade de café torrado em grão e café torrado e moído [103]. Tal norma visa exatamente preencher esta séria lacuna que impede que o nível de qualidade do café nacional seja melhorado, pela simples ausência de um sistema adequado de classificação.

Dentre os diversos critérios de classificação determinados pela norma SAA-37, o mais importante é o de Qualidade Global, que é uma característica sensorial intrínseca ao paladar, correspondendo à sensação geral de qualidade da bebida como um todo. A classificação em termos de qualidade global (QG) leva em conta outros critérios de classificação:

- **Gourmet (G):** são aqueles constituídos de cafés 100% arábica de origem única ou mista, de bebida apenas mole, mole ou estritamente mole e que atendam aos requisitos de qualidade global da bebida ($Q.G.: 7,61 \leq G \leq 10,0$);

- **Superiores (S):** são aqueles constituídos de cafés arábica ou misturados com café robusta/conillon, estes com limite até 15% na mistura, desde que limpos e de bebida dura a mole e que atendam aos requisitos de qualidade global da bebida (Q.G.: $6,51 \leq S \leq 7,60$);
- **Tradicionalis (T):** são aqueles constituídos de cafés arábica ou misturados com robusta/conillon, estes com limite até 30% na mistura, desde que limpos, com bebida mole a rio e que atendam aos requisitos de qualidade global da bebida (Q.G.: $4,50 \leq T \leq 6,50$);
- **Não recomendados**, sempre que possuírem qualquer critério de classificação inferior ao tradicional.

Outros critérios de classificação:

- Características Sensoriais (aroma, acidez, amargor, sabor, sabor estranho, adstringência, corpo e qualidade global);
- Padrões de Sabores (Estritamente Mole, Mole, Apenas Mole, Dura, Riada, Rio, Rio Zona).

O teor de grãos defeituosos é um dos fatores que determinam a qualidade do café. Quanto maior a quantidade de grãos defeituosos, pior a qualidade, e por esta razão, alguns programas de qualidade, tal como o Programa de qualidade do Café – PQC, da Associação Brasileira da Indústria do Café, ABIC, limita em no máximo 20% o teor de grãos defeituosos para permitir que o selo de qualidade seja dado à marca pretendente.

Através da revisão apresentada nos tópicos anteriores, é possível perceber o potencial do uso de polímeros condutores como materiais sensoativos para paladar, através de medidas de impedância elétrica auxiliadas por análises de PCA. O presente trabalho almejou a investigação de alguns destes materiais quanto à aplicabilidade dos mesmos como camadas

sensoativas para café, e a seleção destes para futuras investigações sobre os parâmetros estruturais e químicos mais relevantes para esta aplicação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os monômeros utilizados para síntese de polímeros condutores foram:

- Anilina (Mallinckrodt, 97%);
- *o*-anisidina (*o*-metoxianilina) (Aldrich, 97%);
- *o*-fenetidina (*o*-etoxianilina) (Aldrich, 97%);
- Pirrol (Aldrich, 98%).

Estes monômeros foram bidestilados a vácuo e armazenados a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ no escuro, por no máximo 6 meses, sendo descongelados apenas no momento do uso.

Os seguintes materiais foram utilizados nos estudos de deposição e crescimento:

- **Polímeros condutores:** POEA, POMA, PANI e PPY sintetizados em nossos laboratórios, PEDOT(PSS) (Baytron P, solução a 1,3%-p em água, Bayer) e PPY (dopante proprietário, solução a 5%-p em água, Aldrich);
- **Outros polieletrólitos:** Lignossulfonato de Sódio – NaLS (Vivilex SD, Melbar), Poli(estireno sulfonato de sódio) – NaPSS (20%-p em água, Aldrich), Poli(metacrilato de sódio) – PMA (30%-p em água, Aldrich), poli(hexametileno biguanida), hidrocloreto – PHMB (20%-p em água, Avecia);
- **Ácidos graxos e derivados:** ácido capróico (hexanóico) – CA (99%, VETEC), álcool caprílico (n-octanol) – CpOH (99%, Aldrich); ácido esteárico (ácido octadecílico) – AEest (95% VETEC);
- **Outros compostos:** bis(2-etilhexil) fosfato de hidrogênio – BEHHP (97%, Aldrich).

Via de regra, as soluções foram preparadas na concentração de 1.10^{-3} M para todas as substâncias. Para os polímeros condutores, o cálculo de concentração foi realizado sempre considerando o mero equivalente ao monômero, ou seja, para a POEA, e PANI por exemplo, a unidade monomérica consiste de um anel aromático ligado ao nitrogênio, e não de um tetrâmero como utilizado em alguns trabalhos [74]. Este detalhe é importante pois uma diferença de quatro vezes na concentração decorre do uso de um ou outro critério.

Soluções aquosas foram utilizadas sempre que possível; porém, para dissolução de PANI e POEA no estado base esmeraldina e BEHHP, utilizou-se n,n-dimetilacetamida (DMAc) como solvente.

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS CONDUTORES

PANI, POEA e PPY foram sintetizados em dispersão pelo método utilizado pelo Grupo da EMBRAPA [105], resumidamente, síntese química oxidativa em solução do monômero (bidestilado a vácuo) a 0,5 M e dopante a 1,0 M com adição de oxidante (em solução aquosa) na razão 4:1 de monômero:oxidante, em banho de gelo. Após 2 horas de reação sob agitação magnética, a dispersão verde escura obtida foi filtrada em papel de filtro Whatman sob baixo vácuo, lavada com água destilada, acetona, e novamente água, e seca em estufa a 120 °C. Foram também realizadas sínteses com razão monômero oxidante em 1:1, à temperatura ambiente, com todo o restante do processo inalterado. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectrofotometrias de UV-Vis e FTIR e comparados com os resultados presentes na literatura. Para PANI e POEA foi utilizado HCl como dopante, e para PPY, HCl, DBSA e CSA.

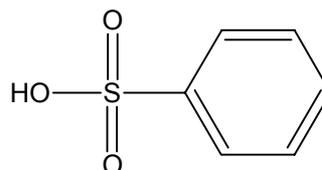
3.3 DESDOPAGEM E REDOPAGEM DE PANI(EB) E POEA(EB)

A desdopagem dos polímeros sintetizados, quando necessária, foi realizada por agitação do pó obtido em solução (em excesso) de NaOH 1,0 M por três horas, seguido de filtração em filtro de papel e lavagem intensa com

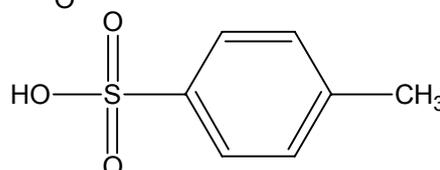
água ultrapura. Os pós foram secos em estufa a 60 °C e armazenados em frascos plásticos fechados em geladeira.

A redopagem destes materiais para estudo do efeito do dopante na deposição dos filmes e nas propriedades sensoativas frente ao café foi feita com os seguintes ácidos sulfônicos orgânicos:

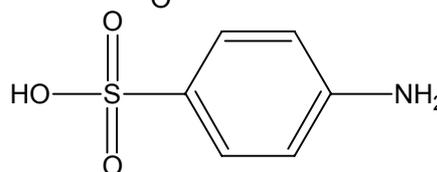
- Ácido benzenossulfônico:



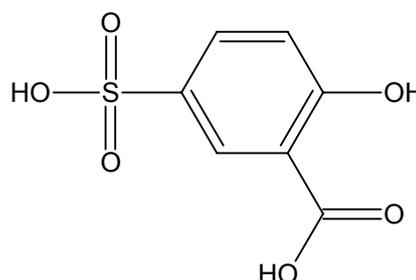
- Ácido toluenossulfônico:



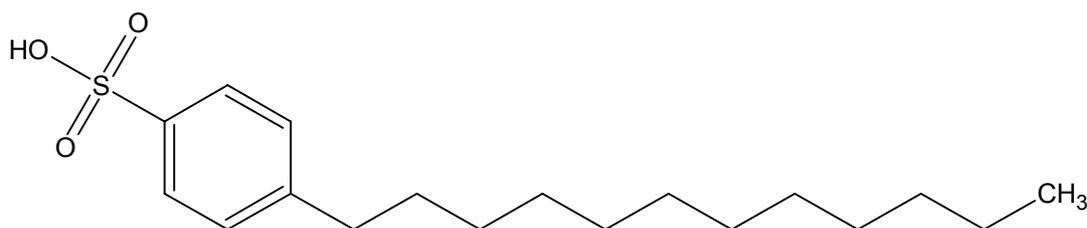
- Ácido sulfanílico (aminossulfônico):



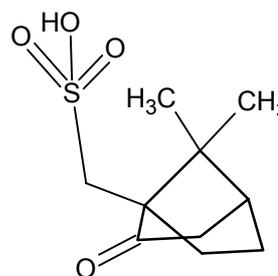
- Ácido sulfossalicílico:



- Ácido dodecilbenzenossulfônico:



- Ácido *d,l*-canforsulfônico:



A redopagem foi realizada pela adição de ácido sólido à solução de POEA ou PANI em DMAc, até que pH 3,0 fosse atingido. Após, as soluções foram

mantidas em agitação por duas horas antes e em seguida utilizadas para a fabricação dos filmes.

Previamente à redopagem das soluções de PANI, a mesma foi filtrada em papel Whatman para remoção de partículas que permaneceram insolúveis mesmo após 24 horas de agitação intensa. Por diferença de massa pôde-se calcular que apenas 30% do material foi solubilizado, resultando numa concentração real de aproximadamente $3 \cdot 10^{-4}$ M.

3.4 FABRICAÇÃO DOS FILMES ULTRAFINOS POR AUTOMONTAGEM CAMADA-A-CAMADA

Filmes ultrafinos foram fabricados sobre substratos de vidro ótico B270 Superwrite (Opto Eletrônica S.A.) 10 x 10 x 1 mm, eletrodos interdigitados de cromo/ouro depositado sobre vidro de borossilicato (colaboração do Prof. Dr. Fernando Fonseca, LME/Poli-USP) e placas de quartzo polido (Suprasil) 10 x 10 x 1 mm. Os microeletrodos contêm 25 pares de microeletrodos (dígitos) com 10 μ m de largura, 10 μ m de espaçamento e 0,1 μ m de espessura de cada camada de metal.

3.4.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

As placas de vidro ótico e quartzo foram limpas em solução piranha (7:3 H₂SO₄:H₂O₂) a quente, por 1 hora em banho ultrasônico, seguidas de intensa lavagem em água destilada. Após a limpeza, as placas eram mantidas em frascos fechados com água ultrapura até o momento do uso, quando eram novamente enxaguadas com acetona e água ultrapura abundantemente.

Os eletrodos interdigitados de ouro foram limpos por imersão em água com detergente alcalino a 1% (Extran, Merck), seguido de enxágüe intenso com água destilada, limpeza mecânica com algodão embebido em detergente a 10% para remoção de poeira aderida, novamente com algodão embebido em acetona, seguido de enxágüe abundante em água ultrapura.

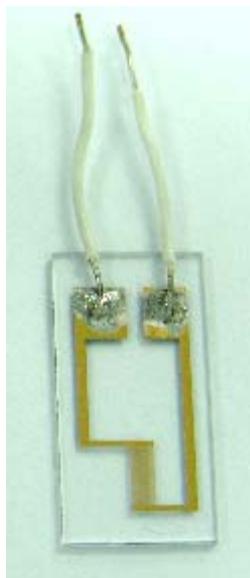


Figura 3.1 Eletrodo interdigitado de ouro

Após a limpeza, os eletrodos eram conferidos um a um por microscopia ótica para detectar eventuais danos às trilhas de ouro. Após triagem visual, espectros de capacitância em função da frequência ($V_{AC}=50$ mV, $f=1$ Hz a 1 MHz, T.I.=1 s, $V_{DC}=0$ V) eram adquiridos para cada eletrodo de modo a comparar com espectros padrão, completando assim o controle de qualidade dos eletrodos. Caso o comportamento elétrico observado desviasse dos padrões, o eletrodo era submetido novamente ao processo de lavagem, por no máximo três vezes. Eletrodos que não apresentam o comportamento esperado ao final do processo foram descartados. Este procedimento de limpeza foi adequado por remover toda a gordura e poeira depositados sobre o eletrodo sem danificar as delicadas trilhas de ouro na grande maioria dos casos, e tornou-se o procedimento padrão de limpeza pela impossibilidade de usar o banho ácido pois este destruiria a fina camada adesiva de cromo do eletrodo.

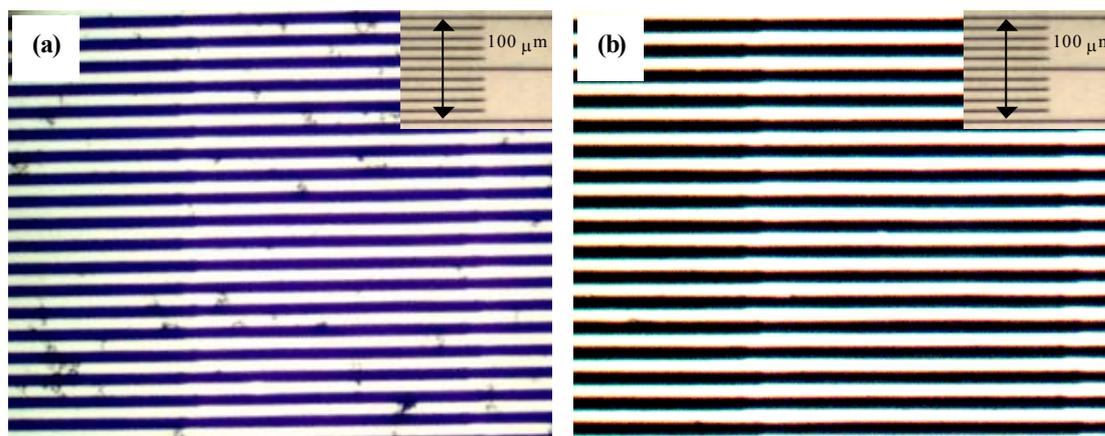


Figura 3.2 (a) Partículas de poeira aderidas eletrostaticamente sobre o eletrodo; (b) eletrodo após limpeza com detergente neutro.

3.4.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES ULTRAFINOS

O procedimento de deposição consiste na imersão do substrato em solução do polycation, seguida de lavagem em água ultrapura, secagem, imersão do substrato na solução de poliânion, lavagem em água ultrapura, e nova secagem. Diversas condições experimentais foram avaliadas em termos de tempo de imersão, tempo/método de lavagem, pH da água de lavagem, método de secagem e ordem da deposição. As condições adotadas foram: deposição por cinco minutos em cada solução, lavagem em água com o mesmo pH da solução, sob agitação magnética, por 15 segundos, seguindo secagem ao ar ambiente, após o qual seguiu-se a construção da próxima camada. Foram construídos filmes dos mais diversos materiais, desde 1 camada até 10 bicamadas. O controle do crescimento dos filmes foi realizado por UV-Vis monitorando bandas características de cada material, geralmente as bandas polarônicas dos polímeros condutores envolvidos. Os filmes para este acompanhamento foram depositados sobre placas de vidro ótico simultaneamente à deposição nos eletrodos interdigitados.

3.4.2.1 ESTUDO DE POEA E PANI COM DIFERENTES DOPANTES

Os filmes foram preparados conforme procedimento experimental descrito, a partir de soluções em DMAc contendo os polímeros redopados. A

única variação em relação ao procedimento descrito é que água ultrapura foi utilizada como solução de lavagem e não o próprio solvente, DMAc. A justificativa para esta alteração é que como os sensores são utilizados para análise de soluções aquosas, durante a etapa de lavagem qualquer material fracamente adsorvido perante as forças de interações com a água seria removido, deixando apenas o filme que efetivamente é resistente ao contato com a solução aquosa. Apenas uma camada de polímero foi depositada sobre o eletrodo, sem nenhuma camada alternada, para obtenção dos filmes mais finos possíveis, pois deste modo minimizam-se efeitos relacionados à difusão de espécies nas camadas. Estudos de crescimento destes filmes foram feitos com deposições sucessivas na mesma solução, sem uso de alternantes, para que não houvesse respostas devido a outros materiais presentes no sensor.

3.4.2.2 SENSORES BASEADOS EM OUTROS MATERIAIS

Todos os outros sensores utilizados foram fabricados conforme o procedimento descrito, em água (ou DMAc quando necessário), sendo construídas cinco bicamadas para sensores construídos com camadas alternadas, ou com cinco imersões na mesma solução para os outros casos.

3.5 INSTRUMENTAÇÃO

Todas as medidas instrumentais foram feitas utilizando os seguintes equipamentos:

- **Espectroscopia de Infravermelho (FTIR):** FTIR Perkin Elmer Spectrum 1000, com pastilhas de KBr de 150 mg e 32 varreduras de 4000 a 400 cm^{-1} a cada 2 cm^{-1} ;
- **Espectroscopia de UV-Vis (UV-Vis):** Espectrofotômetro de UV-Vis Shimadzu UVPC-1601, de 1100 a 190 nm para medidas em cubeta/placa de quartzo, e de 1100 a 280 nm para medidas em placas de vidro ótico BK-7; lâmpadas de tungstênio e deutério (deutério a partir de 360 nm);

- **Medidas de pH:** pHmetro digital Analion PM-608; calibração diária com soluções tampão fosfato pH 4,00 e 7,00;
- **Microscopia Ótica:** Microscópio Ótico Olympus BX-40 com objetivas de 4, 10 e 60x, iluminação transmitida;
- **Impedometria Elétrica:** Analisador de Impedância Solartron SI 1260 acoplado a multiplexador de 10 ou 40 canais (construção própria) controlado por software proprietário (EMBRAPA Instrumentação Agropecuária), em eletrodos interdigitados de ouro;
- **Microscopia de Força Atômica (AFM):** Microscópio STM/AFM Topometrix 2010 com sonda de silício, constante de mola $K=1$ N, modo não contato (*tapping mode*);
- **Deposição Automatizada de Filmes:** Estação de deposição de três eixos Riegler & Kirstein DR-3, controlada por software proprietário.
- **Pesagens:** Balança Sartorius CP 225D com cinco decimais de precisão e balança Gehaka BG 2000 com dois decimais de precisão, conforme massa em questão;
- **Volumes menores que 1 mL:** micropipetas Boeco, na escala adequada;
- **Volumes maiores que 1 mL:** pipetas de vidro (graduadas ou volumétricas) e provetas graduadas.

Toda água utilizada nos experimentos foi obtida de sistema de osmose reversa Barnstead para água pura e sistema de ultrapurificação Barnstead NanoPure Diamond para água ultrapura ($\rho=18,2$ M Ω). Água destilada utilizada nos experimentos de síntese foi obtida após destilação comum e armazenagem em barrilhete de PVC de 50 litros. A temperatura nos experimentos (25 °C) foi mantida por banho termostaticado Tecnal TE-184.

3.6 IMPEDOMETRIA ELÉTRICA

Foram realizadas varreduras em frequência na faixa de 1 Hz a 1 MHz com amplitude de tensão alternada de 50 mV, tempos de integração de 1 segundo, sem tensão de polarização e considerando circuito equivalente em paralelo. Tipicamente, as medidas foram realizadas com repetições em três dias diferentes, à temperatura de 25 °C mantida por banho termostaticado. Água pura, ultrapura e mineral, bem como tampão fosfato em pH 4,01, foram utilizados como padrões de comparação. Diversos cafés foram utilizados para determinar a capacidade das unidades sensoriais construídas em diferenciar e classificar as bebidas prontas.

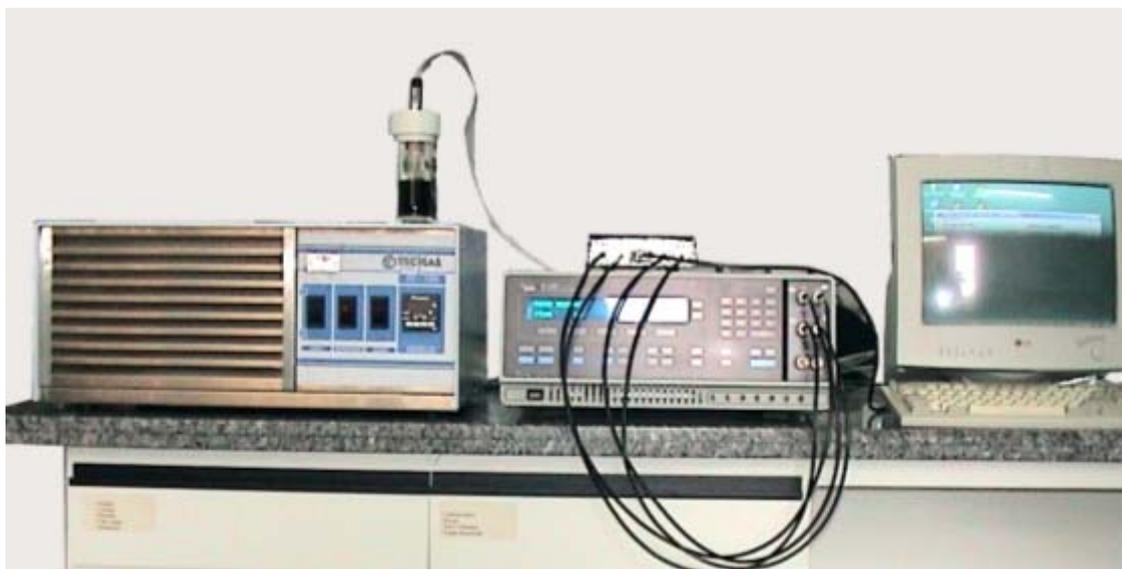


Figura 3.3 Sistema de Impedometria, incluindo conjunto sensorial imerso em café

3.7 PREPARAÇÃO DOS CAFÉS

Os cafés foram preparados por adaptação do método recomendado pelo Grupo de Preparação de Café (GPC) do Sindicato da Indústria de Café do Estado de São Paulo (Sindicafé-SP). Entre 5 e 30 gramas de pó de café foram pesados em balança com precisão de 2 decimais, acondicionados em papel de filtro (Melitta 102) com auxílio de suporte apropriado, e preparado com água fervente sempre na razão de 1:10 massa/volume de pó para água. A água imediatamente após fervura ($T > 90$ °C) foi vertida sobre o pó, lentamente em

movimentos circulares, de modo a garantir que todo o pó de café fosse umedecido e se espalhasse uniformemente no filtro. A infusão foi coletada em jarra de vidro apropriada e mantida tampada até o momento do uso, entre 20 minutos e 1 hora após a preparação.

3.8 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Foram realizadas análises de PCA variando o número de sensores (de dois a nove), separadamente para as grandezas consideradas (capacitância, resistência e $\tan \phi$), e para as variáveis de diferentes grandezas na mesma análise. Como as medidas varrendo frequência geram 55 pontos de dados para cada réplica de cada café para cada sensor, foi utilizado um fator de relevância para selecionar a frequência ótima de operação para cada sensor. Partindo-se do princípio que são conhecidas as classes de cafés nas quais deseja-se classificar as amostras, utilizou-se um fator geométrico com intuito de maximizar a distância *interclasses* em relação aos pontos médios *intra*classes. Este tipo de critério foi utilizado para análise de dados de uma língua eletrônica baseada em voltametria por Artursson [106].

Sejam m medidas de um café da classe i , e c classes de cafés. O fator de discriminação F é calculado para cada variável através do quociente entre a média das c variâncias das m medidas de cada classe e a variância entre as c médias das m medidas para cada classe. Matematicamente,

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^c S_i^2}{c}}{\frac{c \sum_{i=1}^m \bar{M}_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m \bar{M}_i \right)^2}{c(c-1)}} \quad (3.1)$$

onde S_i^2 é a variância das m medidas para cada classe i de café e \bar{M}_i é a média das m medidas para uma dada classe i . Quanto maior o valor de F , maior a relevância da variável.

Calculando o fator F para cada sensor, foi possível obter a frequência que melhor separa as classes de café consideradas (denominada aqui Frequência Ótima de Operação), ao mesmo tempo em que foi possível determinar qual sensor apresenta maior potencial de classificação para estas classes. Realizaram-se as análises de PCA partindo do conjunto completo de sensores para cada grandeza, removendo-se progressivamente os de menor F até o limite mínimo de dois sensores. Foram também analisadas combinações de grandezas para avaliar se é possível obter respostas otimizadas, com o máximo número de variáveis utilizando o menor número possível de sensores.

Para os sensores de POEA e PANI redopados, foram consideradas quatro classes de cafés, conforme a qualidade global: Gourmet, Superior, Tradicional, Péssimo.

Para os outros sensores, o estudo foi dividido em dois grupos: classificação por qualidade global, e por tipo de grão defeituoso: pretos, verdes, ardidos, PVA (mistura desconhecida dos grãos, conforme resultante da colheita) e cereja; para este último, foi utilizado café gourmet de qualidade reconhecida como padrão de café sem defeitos, conforme recomendação do Sindicafé-SP².

Avaliaram-se também sistemas de classificação com todos os tipos de café ao mesmo tempo – grãos defeituosos e cafés comerciais padrão.

² Comunicação pessoal

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizados dois conjuntos de estudos visando desenvolver materiais com resposta otimizada para análise de cafés baseados em polímeros condutores. O primeiro conjunto visou o efeito do ácido dopante nas propriedades de filmes ultrafinos de POEA e PANI, e o segundo estudo, visou determinar o comportamento de crescimento de filmes baseados em PEDOT(PSS) e PPY, e a capacidade de sensores baseados em alguns destes filmes em discriminar diferentes padrões de café.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES DE POEA E PANI COM DIFERENTES ÁCIDOS DOPANTES

A deposição dos filmes sobre os eletrodos foi confirmada pelos espectros de UV-Vis em placas de vidro ótico e pelas imagens de AFM. Na Figura 4.1 estão ilustrados espectros de alguns filmes já utilizados em trabalhos anteriores no Grupo de Sensores da EMBRAPA para análise de cafés, fabricados para verificar se o processo de automontagem apresentaria resultados similares, e para comparar a cinética de crescimento destes filmes com os de novas composições em estudo na presente dissertação. Todos os filmes são compostos por POEA dopada com HCl, e constituem-se de: apenas POEA (POEA), POEA alternada com ácido capróico (POEA/AC), POEA alternada com lignossulfonato de sódio (POEA/LS) e POEA complexada com lignossulfonato de sódio (POEA+LS). Os filmes foram fabricados com até 5 camadas/bicamadas, conforme o procedimento descrito em [43]. Na Figura 4.1 estão apresentados os espectros para 1 e 5 camadas ou bicamadas (para filmes alternados) desses materiais.

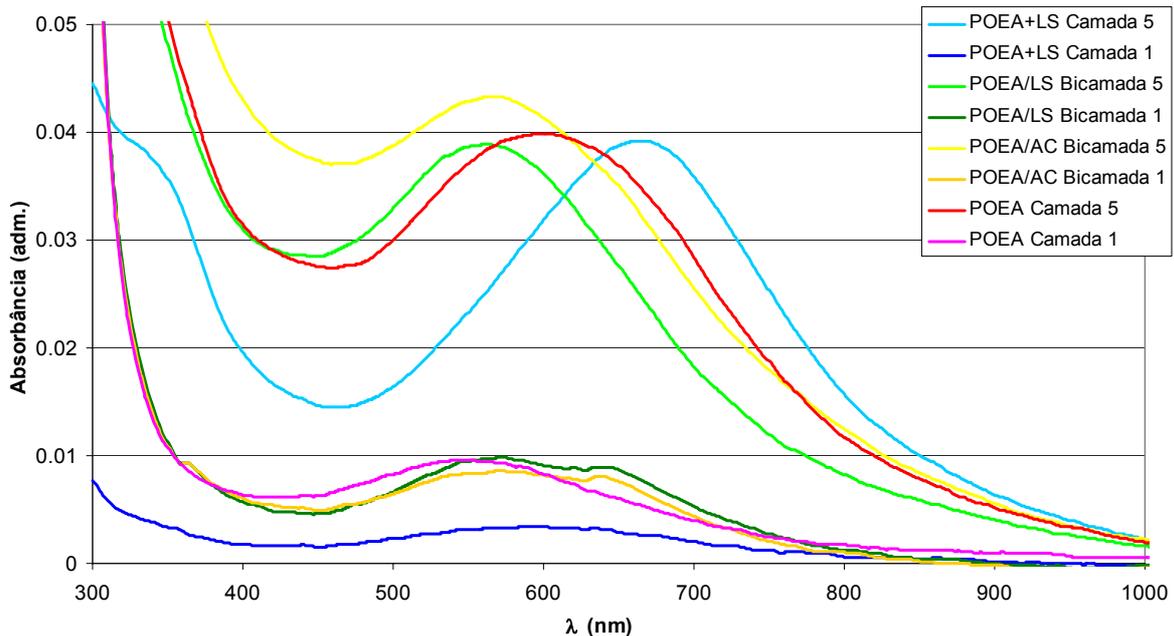


Figura 4.1 Espectros de UV-Vis para filmes testados para café em trabalho anterior do grupo de sensores, 1 e 5 camadas ou bicamadas sobre vidro ótico [43]

As bandas intensas na região de 550 a 680 nm (Figura 4.1) correspondem à absorção na região do visível, devido aos pólarons deslocalizados presentes no material. Bandas características de pólarons deslocalizados aparecem também em torno de 280 nm, mas nesta região a absorção do vidro ótico utilizado como substrato impede estas observações. Para POEA complexada com lignossulfonato de sódio com 5 camadas (POEA+LS camada 5) pode ser observado uma banda em torno 325 que corresponde exatamente à absorção polarônica, que neste caso é visível por ser exatamente este o material que apresenta maior dopagem neste conjunto. Esta intensa dopagem ocorre devido ao efeito Donnan induzido pelo lignossulfonato de sódio na POEA, como descrito por Paterno et al. em [107].

Comparando o crescimento de filmes obtido com a literatura [43], percebe-se que os filmes crescem conforme esperado, indicando que o processo de automontagem é qualitativamente reproduzível. Este resultado de crescimento, em termos de intensidade de absorbância, também serve como indicador comparativo: o valor de absorbância na faixa do visível para os filmes estudados na presente dissertação pode ser comparado com estes filmes já

estudados anteriormente para a mesma aplicação, de modo a verificar a capacidade de crescimento de camadas das diferentes condições de fabricação.

Na seqüência deste experimento foram fabricados os filmes de POEA e PANI com diferentes ácidos dopantes. Como descrito no procedimento experimental, devido à baixa solubilidade da PANI em DMAc mesmo quando desdopada, a concentração máxima da solução foi de $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ M. Ainda assim, podemos perceber na Figura 4.2 que os filmes de PANI de apenas uma imersão na solução de polímero redopado (1 camada) depositam quantidade de material muito maior do que para os filmes preparados com POEA. Quando comparamos com a intensidade da absorbância dos filmes ilustrados na Figura 4.1, percebemos que mesmo filmes de 5 bicamadas de POEA(HCl) alternada com ácido capróico ou lignossulfonato de sódio apresentam absorbância menor que os filmes de PANI. Apenas para PANI(DBSA) percebe-se comportamento um pouco distinto do observado, pois este material é pouco solúvel em DMAc, o que foi verificado experimentalmente, observando que ocorre precipitação do polímero dopado em poucas horas após a preparação. Acredita-se que a baixa absorbância apresentada para este filme decorre da pouca quantidade de material depositado, pois parte do polímero estaria na forma de agregados volumosos, que têm a deposição sobre o substrato dificultada pelo impedimento estérico.

Assim, a PANI deposita-se em maior quantidade do que a POEA nas mesmas condições experimentais, o que é interessante para a fabricação de filmes automontados, onde grande espessura dos filmes for fator importante. Ainda, PANI(DBSA) é pouco solúvel nas condições utilizadas, levando à agregação em solução antes mesmo da fabricação dos filmes.

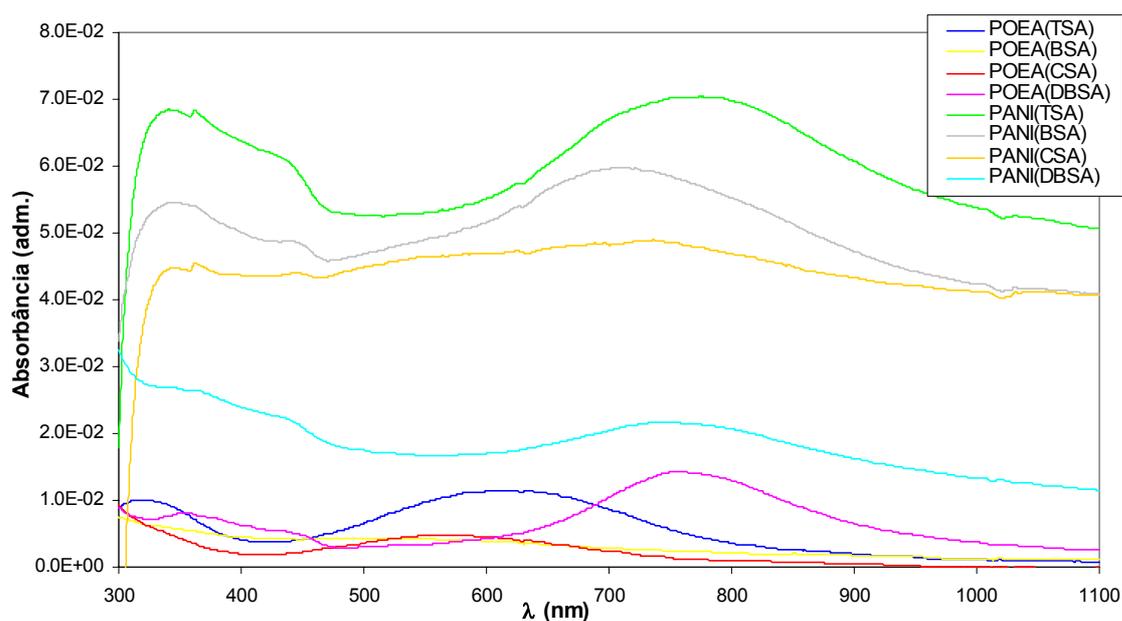


Figura 4.2 Espectros de UV-Vis para os polímeros redopados com diferentes ácidos sulfônicos, 1 camada sobre vidro ótico

Dado o comportamento de crescimento multicamadas dos filmes de POEA e PANI mesmo sem alternantes devido à capacidade destes polímeros de formarem pontes de hidrogênio entre si [107], experimentou-se o crescimento dos filmes de PANI e POEA redopados a partir das soluções de DMAc sem o uso de alternantes. Novamente como indicador comparativo utiliza-se POEA(HCl), por ser o material mais utilizado nas pesquisas do Grupo de Sensores da EMBRAPA. O crescimento foi monitorado através do valor de absorbância em 455 nm, que é um dos pontos isobésticos para a POEA [108]. Para outros dopantes obtém-se geralmente o mesmo comportamento, com variações na taxa de crescimento [109]. Na Figura 4.3 estão ilustrados os espectros de UV-Vis para os filmes de 3 e 5 imersões nas soluções de POEA redopadas.

Percebe-se que praticamente não há crescimento quando o solvente utilizado é DMAc, com exceções da POEA dopada com DBSA e com TSA, confirmada quando alterou-se as condições experimentais: quando o pH da água de lavagem não é ajustado, novamente não obtemos crescimento, exceto para o DBSA e para o TSA. O pH da água de lavagem é fator crítico, pois tendo a água pura pH neutro, a desdopagem dos filmes é induzida e,

conseqüentemente, a neutralização das cargas positivas, o que diminui as forças de interação entre as camadas depositadas no substrato.

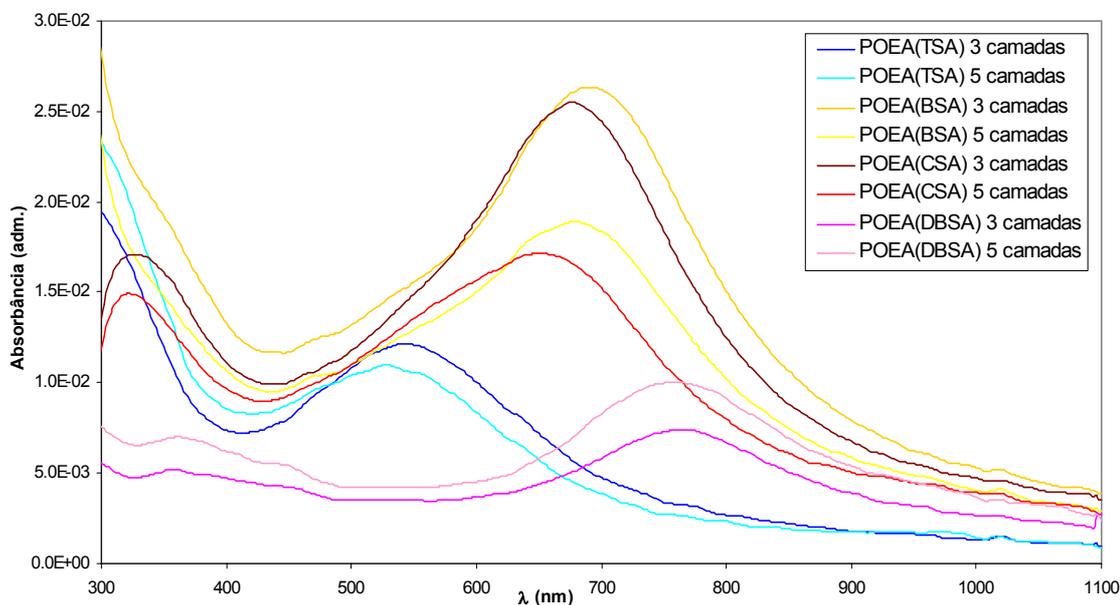


Figura 4.3 Crescimento de filmes multicamadas de POEA redopada, 3 e 5 imersões na solução de polímero dopado em DMAc.

POEA dopada com DBSA cresce em taxas inclusive maiores do que POEA(HCl) em água, e apresenta espectro típico do material dopado; já a POEA dopada com TSA cresce a taxas bem menores, e apresenta espectro típico do material desdopado. Pode-se ainda verificar que embora a curva de absorbância para a POEA(TSA) cresça quando verificamos o ponto isobéstico, temos que a banda polarônica diminui e se desloca para a região do azul, indicando que ocorre desdopagem do material durante o processo de lavagem. POEA(BSA) e POEA(CSA) apresentam perda de material ao longo do processo de fabricação do filme. Acredita-se que isto ocorra pela forte interação das moléculas de POEA dopadas com estes ácidos e a água, e pela baixa interação entre a camada inicialmente adsorvida no substrato e as moléculas em solução durante a próxima etapa de adsorção.

Para comprovar o comportamento de crescimento/não-crescimento observado, foi repetido o experimento de crescimento de filmes desta vez estendendo até 13 bicamadas, e o resultado é apresentado na Figura 4.4 na forma de curvas de crescimento dos filmes de POEA redopados, juntamente

com o crescimento de filme de POEA dopado com HCl preparado em água para comparação, e os respectivos ajustes lineares para as curvas de crescimento.

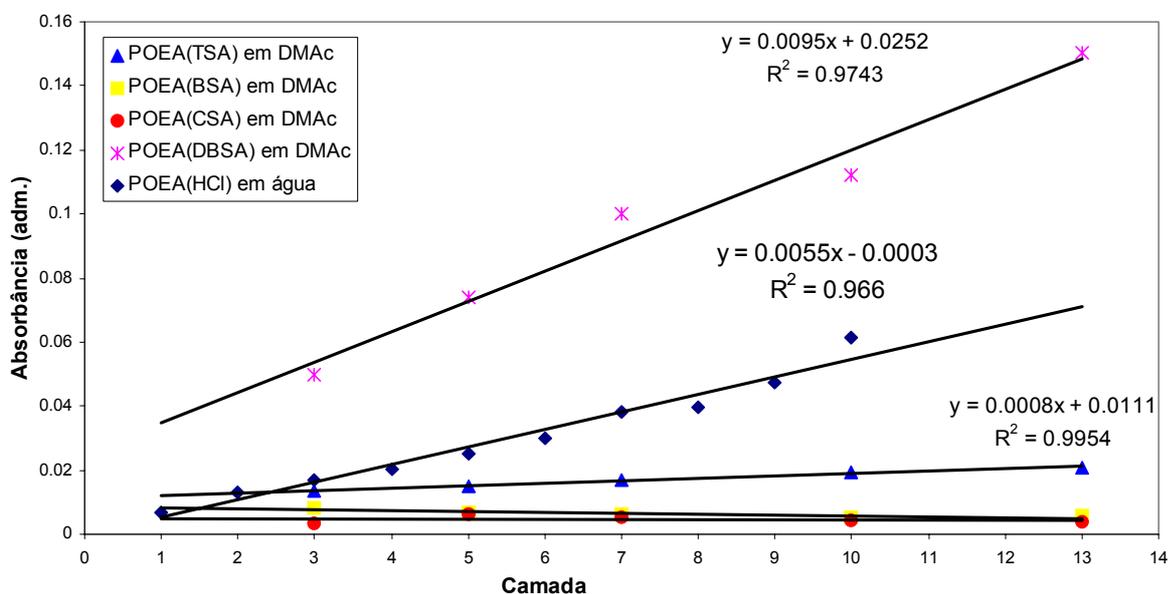


Figura 4.4 Curvas de crescimento de filmes multicamadas de POEA com diversos dopantes, soluções em pH 3,0

Observa-se pouco ganho de massa na primeira imersão e certa perda nas imersões sucessivas para os filmes dopados com BSA e CSA, verificada pela inclinação praticamente zero da curva de crescimento. Já para DBSA, comprova-se o crescimento em taxas mais elevadas que para HCl. Embora para 1 camada tenha sido observada deposição mássica inferior para DBSA do que para filmes com outros dopantes, este primeiro é capaz de formar filmes multicamadas nas condições experimentais utilizadas, além disso, crescendo em altas taxas. Comportamento similar foi verificado para o crescimento de filmes de PANI.

Como subsídio adicional para explicar os comportamentos observados para o crescimento da POEA e da PANI em DMAc, foram realizadas análises de AFM dos filmes com uma camada depositada (1 imersão). Na Figura 4.5 pode-se visualizar a superfície do vidro utilizado para deposição dos filmes. A Figura 4.5a corresponde à uma placa limpa, meticulosamente, imediatamente antes da análise, e a Figura 4.5b corresponde à uma placa limpa pelo processo

normal, armazenada seca em frasco plástico tampado e utilizada sem nenhum processo posterior de limpeza.

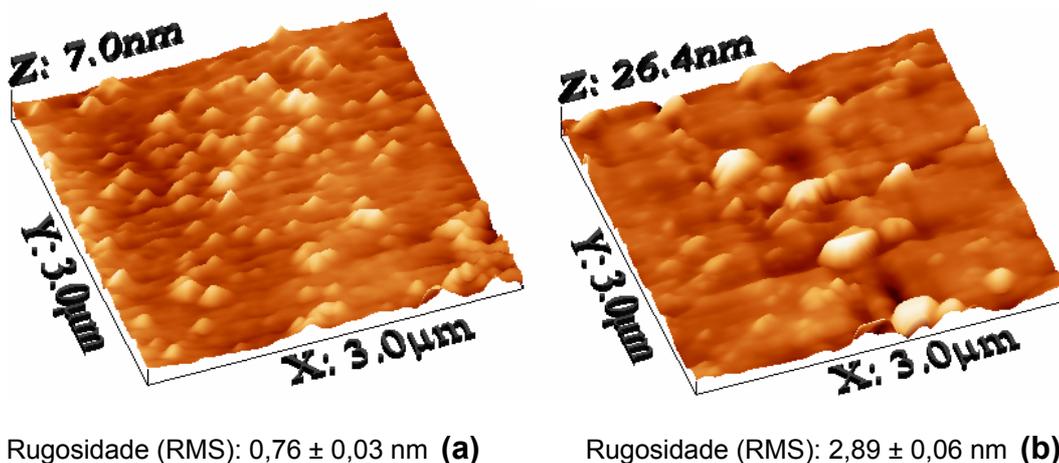


Figura 4.5 Imagens de AFM ilustrando a superfície do vidro: (a) limpo imediatamente antes da análise; (b) após limpeza e armazenagem em frasco plástico

Claramente demonstra-se com estas imagens (representativas de três regiões analisadas) que as placas mesmo após limpeza em solução piranha são suficientemente contaminadas por poeira advinda do próprio ar do laboratório, devido à armazenagem e manipulação não serem realizados em sala limpa. As placas utilizadas para os experimentos, já limpas pelo processo usual, foram novamente limpas com acetona e água ultrapura, imediatamente antes das deposições, e secas em fluxo de nitrogênio.

A Figura 4.6 ilustra as imagens de AFM das composições de POEA com diferentes dopantes, com uma camada depositada. Pode-se notar pela escala do eixo z que a deposição de material é pobre, ou seja, há muito pouco material depositado e de forma muito irregular. Este resultado confirma o que foi observado por UV-Vis, onde o sinal muito baixo de absorbância indica pouco material depositado.

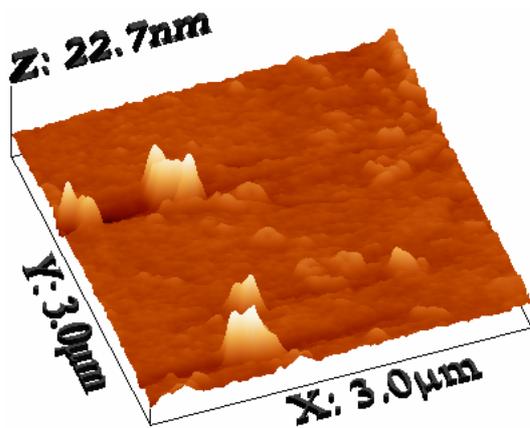
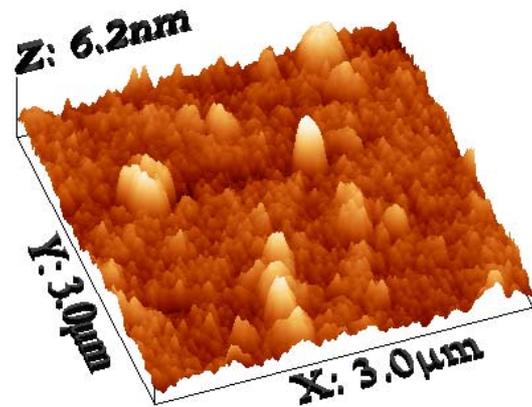
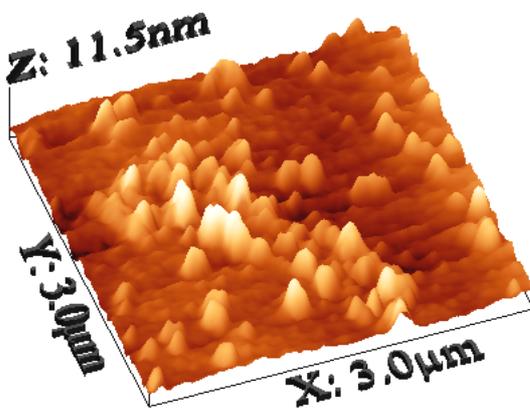
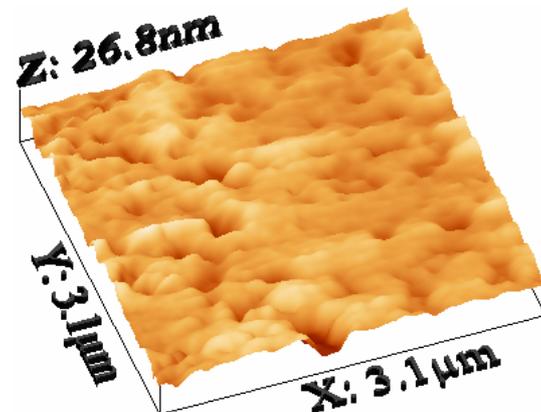
Rugosidade RMS: $1,39 \pm 0,07$ nm (a)Rugosidade RMS: $0,68 \pm 0,03$ nm (b)Rugosidade RMS: $1,47 \pm 0,07$ nm (c)Rugosidade RMS: $1,58 \pm 0,08$ nm (d)

Figura 4.6 Imagens de AFM de filmes de uma camada de POEA dopada com diferentes ácidos: (a) POEA(TSA); (b) POEA(BSA); (c) POEA(CSA); (d) POEA(DBSA).

Na Figura 4.7 observamos o resultado para PANI, neste caso, com filmes mais espessos e homogêneos. Verifica-se também a correlação entre as medidas de UV-Vis e AFM no sentido de que os filmes de PANI com menor absorvância foram também os de menor espessura, com notável exceção de PANI(DBSA), mas que neste caso se explica pela observação anterior de precipitação do polímero dopado ainda durante a fabricação dos filmes. Deste modo, os valores elevados de espessura e rugosidade observados para este filme, em comparação com os outros dopantes, são resultantes da deposição de aglomerados volumosos já presentes na solução e que se depositam sobre o filme durante a automontagem.

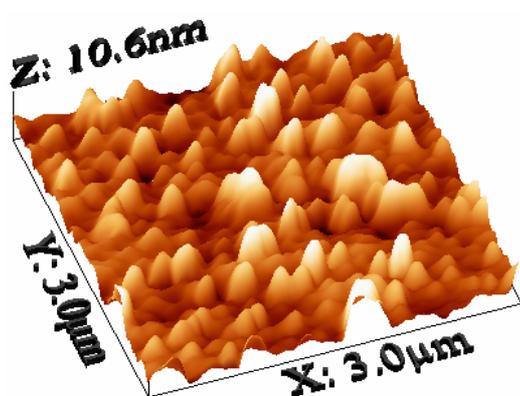
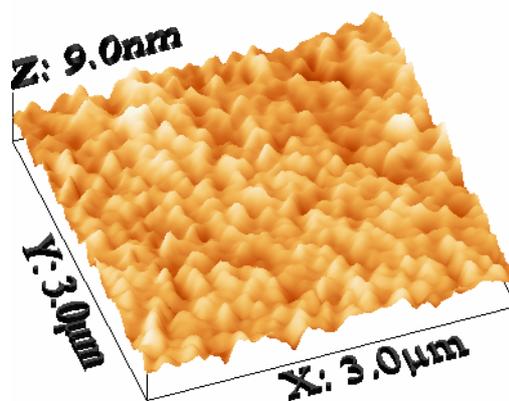
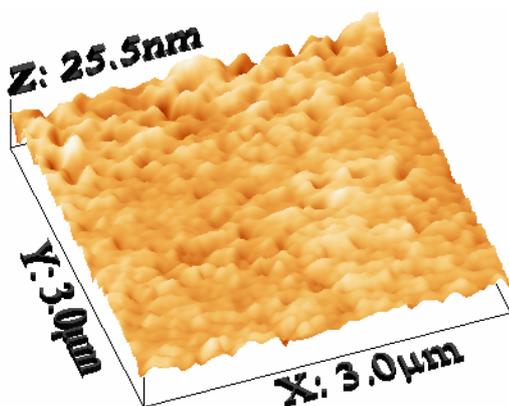
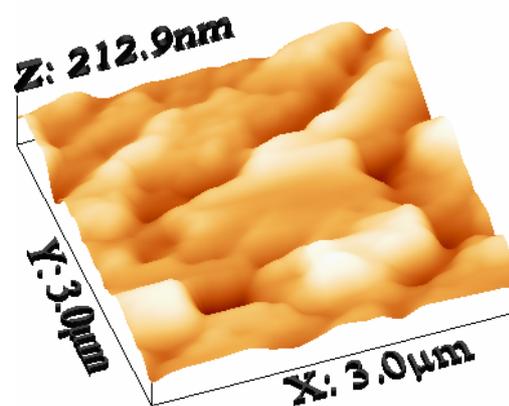
Rugosidade RMS: $1,80 \pm 0,09$ nm (a)Rugosidade RMS: $0,93 \pm 0,05$ nm (b)Rugosidade RMS: $1,40 \pm 0,07$ nm (c)Rugosidade RMS: $27,5 \pm 1,4$ nm (d)

Figura 4.7 Imagens de AFM de filmes de uma camada de PANI dopada com diferentes ácidos: (a) PANI(TSA); (b) PANI(BSA); (c) PANI(CSA); (d) PANI(DBSA), em DMAc

Isto pode ser uma explicação também para a alta taxa de crescimento dos filmes contendo DBSA observada na Figura 4.4, pois a insolubilidade dos polímeros dopados com este ácido em DMAc seria a força motriz para a adsorção dos mesmos nos eletrodos. Como a cadeia carbônica longa do DBSA é altamente apolar, isto dificultaria a remoção dos agregados fracamente adsorvidos pela água de lavagem, e deste modo, o filme acaba por crescer consideravelmente mesmo em condições de fabricação onde filmes com outros dopantes são removidos, como é o caso para TSA. Por fim, esta apolaridade do DBSA pode fazer com que o mesmo mantenha-se mais fortemente

complexado com o polímero condutor, impedindo a desdopagem que ocorre nos outros casos.

De modo geral, a POEA desdopa-se com muito mais facilidade durante a fabricação do filme do que a PANI, como pode ser observado pela comparação dos valores de comprimento de onda do pico da banda polarônica intensamente deslocados para o azul no caso da POEA. Isto possivelmente se deve à maior solubilidade da POEA em água e em DMAc em relação à PANI, o que permitiria uma maior solvatação do polímero contribuindo para um maior efeito de lixiviação das moléculas do filme formado. Além disso, a basicidade da PANI é maior que a da POEA, o que implica em complexação mais intensa entre o ácido e esta primeira. A maior solubilidade da POEA explica-se pela presença do grupo lateral etóxi que permite que água ou o DMAc, polar, interaja com o oxigênio auxiliando a solubilização do polímero.

As soluções contendo ácido sulfossalicílico precipitaram ainda durante o ajuste do pH, e foram descartadas. Outras tentativas de dopagem com este ácido apresentaram o mesmo efeito, e deste modo este material foi retirado do experimento. Resultado similar ocorreu para ácido sulfanílico com PANI, embora com POEA o material tenha permanecido solúvel. Por este motivo decidiu-se manter apenas os quatro ácidos que apresentaram soluções mais estáveis para POEA e PANI, de modo a permitir comparações entre os polímeros.

4.1.1 CLASSIFICAÇÃO DE CAFÉS POR IMPEDOMETRIA

A classificação dos cafés a partir das medidas de impedometria foi feita através da seleção da frequência onde cada sensor apresentava a maior capacidade de distinguir as classes de café como diferentes entre si, considerando as grandezas estudadas. Para determinar a melhor frequência, lançou-se mão do fator discriminante F descrito no procedimento experimental. Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores de frequência e do fator F para cada sensor, nas grandezas capacitância, resistência e tangente do ângulo de defasagem, $\tan \phi$.

Foi verificado que as medidas obtidas para a terceira réplica, realizadas no terceiro dia do experimento, apresentam ruído induzido intenso, provavelmente originados do banho termostático que emite pulsos indutivos. O multiplexador e as unidades sensoriais utilizados não possuem blindagem eletromagnética, o que dá margem ao aparecimento de sinais induzidos por campos eletromagnéticos presentes no ambiente. Estes ruídos afetam o cálculo do fator discriminante F , e por sua vez, a análise de PCA. No entanto, ao invés de descartar as medidas, preferiu-se utilizá-las para verificar se a técnica estatística e o método de seleção de freqüências são robustos o suficiente à presença de ruídos, problema prático em sistemas sensoriais de uso industrial.

Desta maneira, procederam-se as análises sob duas condições: contendo as medidas ruidosas (triplicatas para cada classe de café) e sem as medidas ruidosas (duplicata para cada classe). Na Tabela 4.1 são apresentados tanto os dados levando em conta estes ruídos quanto as medidas sem ruídos. Como parâmetros auxiliares para determinação da capacidade classificatória de um ou outro sistema (com ou sem ruídos, medida de capacitância, resistência ou $\tan \phi$), são calculados também: $\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{\max}^2}$, que representa a capacidade classificatória aparente do conjunto sensorial quando utilizando a freqüência ótima, e $\frac{F_{\max}^{SR}}{F_{\max}^{CR}}$, que representa a perda de capacidade classificatória pela presença de ruídos nas medidas.

Analisando estes dados, poucas correlações podem ser determinadas, principalmente com a composição química dos filmes. É possível, no entanto, destacar a capacidade classificatória elevada do sensor sem filme, e que as freqüências ótimas situam-se acima de 100.000 Hz quando F_{\max}^{CR} é utilizado, ou seja, quando o fator é calculado levando-se em conta as medidas ruidosas; porém, quando se utiliza F_{\max}^{SR} , ou seja, desconsiderando as medidas ruidosas quando do cálculo do fator F , as freqüências ótimas distribuem-se ao longo do espectro.

Tabela 4.1 Freqüência ótima de operação para sensores de POEA e PANI redopados em DMAc, com e sem medidas ruidosas

Capacitância	Sem Ruído		Com Ruído		$\frac{F_{\max}^{SR}}{F_{\max}^{CR}}$
Sensor	F_{\max}^{SR}	Freqüência ótima (Hz)	F_{\max}^{CR}	Freqüência ótima (Hz)	
PANI(BSA)	7,65	400.000	1,95	100.000	3,92
PANI(CSA)	8,13	2.000	1,77	9.000	4,59
PANI(DBSA)	2,62	3.000	1,04	3.000	2,52
PANI(TSA)	5,45	100.000	3,57	200.000	1,53
POEA(BSA)	5,71	900.000	3,29	1.000.000	1,74
POEA(CSA)	11,31	20	7,02	3.000	1,61
POEA(DBSA)	7,27	300.000	4,26	100.000	1,71
POEA(TSA)	6,72	100.000	3,03	100.000	2,22
Sem Filme	22,31	4.000	6,12	100.000	3,65
$\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{\max}^2}$	3,37		1,34		2,51
Resistência	Sem Ruído		Com Ruído		$\frac{F_{\max}^{SR}}{F_{\max}^{CR}}$
Sensor	F_{\max}^{SR}	Freqüência ótima (Hz)	F_{\max}^{CR}	Freqüência ótima (Hz)	
PANI(BSA)	5,37	9.000	3,44	800.000	1,56
PANI(CSA)	8,15	10	1,33	300.000	6,13
PANI(DBSA)	3,39	1.000.000	3,46	900.000	0,98
PANI(TSA)	4,29	100.000	4,38	800.000	0,98
POEA(BSA)	2,86	1.000	2,59	7	1,10
POEA(CSA)	9,40	800	2,78	100.000	3,38
POEA(DBSA)	19,17	300	3,64	400.000	5,27
POEA(TSA)	3,67	4	2,97	500.000	1,24
Sem Filme	9,12	30.000	5,64	400.000	1,62
$\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{\max}^2}$	2,91		1,18		2,47
tan ϕ	Sem Ruído		Com Ruído		$\frac{F_{\max}^{SR}}{F_{\max}^{CR}}$
Sensor	F_{\max}^{SR}	Freqüência ótima (Hz)	F_{\max}^{CR}	Freqüência ótima (Hz)	
PANI(BSA)	41,04	800.000	1,79	800.000	22,93
PANI(CSA)	29,87	700.000	1,72	1.000.000	17,37
PANI(DBSA)	11,15	30.000	1,35	40.000	8,26
PANI(TSA)	5,77	900.000	4,92	5.000	1,17
POEA(BSA)	17,74	900.000	5,48	900.000	3,24
POEA(CSA)	8,42	5.000	1,61	900.000	5,23
POEA(DBSA)	6,92	300	2,39	700.000	2,90
POEA(TSA)	5,98	900.000	3,38	900.000	1,77
Sem Filme	35,39	4.000	7,15	900.000	4,95
$\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{\max}^2}$	7,42		1,28		5,80

As análises de PCA para as três grandezas elétricas considerando as frequências ótimas determinadas por F_{\max}^{SR} e F_{\max}^{CR} foram realizadas de modo a verificar qual destas grandezas efetivamente apresenta melhor capacidade de classificação, incluindo a verificação de robustez ao ruído presente nas terceiras réplicas, ou seja, se mesmo contendo medidas ruidosas seria possível classificar corretamente os cafés. Quando as frequências ótimas foram selecionadas através de F_{\max}^{CR} , apenas para $\tan \phi$ foi possível obter algum sistema de classificação promissor, com todos os sensores, conforme apresentado na Figura 4.8.

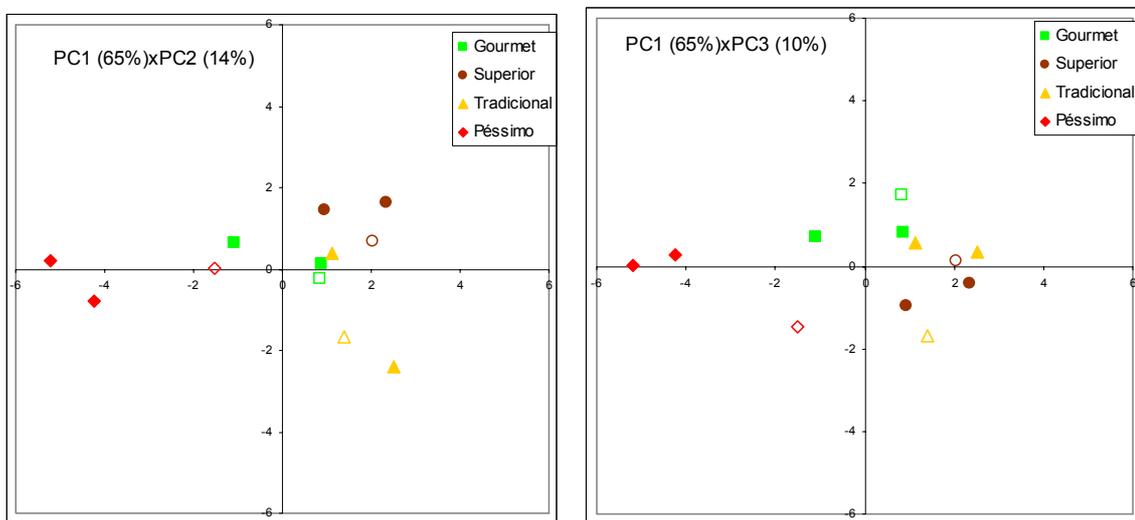


Figura 4.8 Gráfico de PCA para $\tan \phi$ baseado em F_{\max}^{CR} , contendo todos os sensores. Pontos vazados representam medidas ruidosas.

É fácil verificar que o sistema de classificação que resulta da PCA ilustrada na Figura 4.8 deixa muito a desejar, na medida em que a separação entre as classes ocorre predominantemente na segunda componente, que explica apenas 14% da variância, havendo inclusive sobreposição clara entre o café gourmet e o tradicional. Mesmo removendo os pontos ruidosos da análise, assinalados pelos símbolos vazados, percebemos que o sistema classificatório é fraco. Quando a análise é feita por F_{\max}^{SR} , embora o agrupamento entre os pontos não ruidosos de cada classe seja excelente em muitos casos, os pontos com ruídos encontram-se completamente dispersos nos quadrantes, impossibilitando classificar os grupos corretamente quando

estes pontos são levados em conta. Este resultado é de certa forma esperado, pois o cálculo de F_{\max}^{SR} visa exatamente achar a melhor frequência para agrupar os pontos sem ruído, deste modo, os pontos ruidosos serão efetivamente considerados como pontos externos à classe em questão.

Através da combinação de variáveis de grandezas diferentes, foi possível obter um sistema classificatório ligeiramente melhor, e com apenas dois sensores, conforme ilustrado na Figura 4.9, utilizando novamente F_{\max}^{CR} .

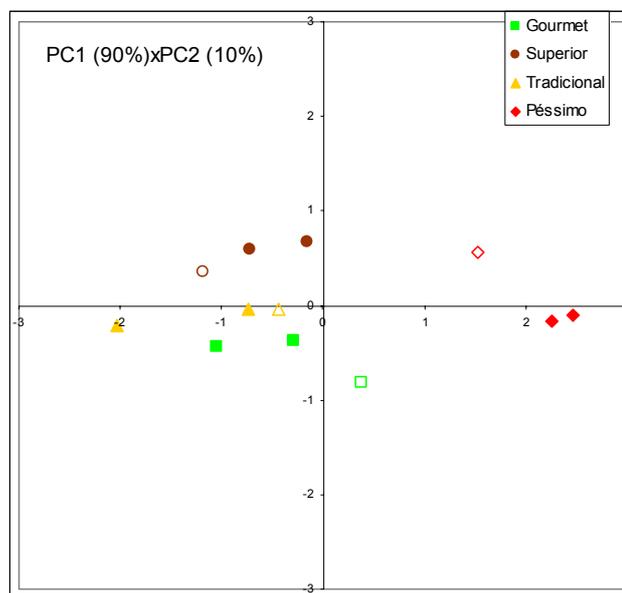


Figura 4.9 Gráfico de PCA para sensor de POEA(CSA), capacitância, e sensor POEA(BSA), $\tan \phi$. Pontos vazados representam medidas ruidosas.

Como tentativa de melhorar a resolução da análise, realizou-se a subtração do sinal do sensor sem filme de todos os outros sensores, pois o sinal de cada sensor corresponde à resposta do eletrodo e à resposta do filme; grosso modo, obtém-se uma resposta que se deve unicamente ao filme. O objetivo foi retirar da análise da PCA parte da informação redundante de modo a privilegiar a discriminação em função das medidas não-correlacionadas.

Apesar da melhora na capacidade classificatória aparente obtida por esta estratégia de refinamento do sinal, o que se obtém na prática após as análises de PCA são sistemas de classificação onde as medidas sem ruído são bem

agrupadas, porém as réplicas do terceiro dia, ruidosas, são dispersas pelos quadrantes, inviabilizando qualquer sistema de classificação.

Fica claro com isso que não é admissível que ruídos estejam presentes nas análises, pois este tipo de sinal espúrio inviabiliza a determinação da capacidade dos materiais em questão em classificar ou não o analito de interesse. Os dados estão condensados na Tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2 Frequência ótima de operação com e sem medidas ruidosas, após subtração do sinal do sensor sem filme

Capacitância	Sem Ruído		Com Ruído		$\frac{F_{\max}^{SR}}{F_{\max}^{CR}}$
Sensor	F_{\max}^{SR}	Frequência ótima (Hz)	F_{\max}^{CR}	Frequência ótima (Hz)	
PANI(BSA)	1,33	9.000	0,88	200.000	1,51
PANI(CSA)	11,53	4.000	0,65	30.000	17,74
PANI(DBSA)	0,84	7.000	0,46	2.000	1,83
PANI(TSA)	4,01	900.000	1,27	5.000	3,16
POEA(BSA)	2,91	400	0,84	7	3,46
POEA(CSA)	13,42	8.000	0,86	2	15,60
POEA(DBSA)	4,36	900.000	1,35	200.000	3,23
POEA(TSA)	2,97	4	0,83	200.000	3,58
Sem Filme	22,31	4.000	6,12	100.000	3,65
$\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{\max}^2}$	3,27		0,74		4,42
Resistência	Sem Ruído		Com Ruído		$\frac{F_{\max}^{SR}}{F_{\max}^{CR}}$
Sensor	F_{\max}^{SR}	Frequência ótima (Hz)	F_{\max}^{CR}	Frequência ótima (Hz)	
PANI(BSA)	7,60	200.000	0,62	200	12,26
PANI(CSA)	7,62	2.000	0,81	600.000	9,41
PANI(DBSA)	1,20	2.000	1,20	2.000	1,00
PANI(TSA)	1,84	5.000	1,74	1.000.000	1,06
POEA(BSA)	2,33	1	1,00	2	2,33
POEA(CSA)	3,17	40	1,33	7.000	2,38
POEA(DBSA)	2,60	200.000	2,92	1.000.000	0,89
POEA(TSA)	1,36	1	0,74	4	1,84
Sem Filme	9,12	30.000	5,64	30.000	1,62
$\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{\max}^2}$	1,68		0,78		2,16
(Continua)					

$\tan \phi$	Sem Ruído		Com Ruído		$\frac{F_{\max}^{SR}}{F_{\max}^{CR}}$
Sensor	F_{\max}^{SR}	Frequência ótima (Hz)	F_{\max}^{CR}	Frequência ótima (Hz)	
PANI(BSA)	8,50	4.000	0,64	1.000	13,28
PANI(CSA)	14,20	4.000	0,96	2.000	14,79
PANI(DBSA)	3,09	50.000	0,64	2.000	4,83
PANI(TSA)	2,62	1	2,39	1	1,10
POEA(BSA)	45,43	500.000	1,48	700	30,70
POEA(CSA)	3,17	3.000	1,11	30.000	2,86
POEA(DBSA)	2,63	5.000	0,59	40.000	4,46
POEA(TSA)	18,58	7.000	1,14	400	16,30
Sem Filme	35,39	4.000	7,15	900.000	4,95
$\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{\max}^2}$	7,00		0,89		7,86

4.2 SELEÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA CLASSIFICAÇÃO DE CAFÉS

Os resultados obtidos com os sensores de POEA e PANI redopados com diferentes ácidos sulfônicos motivaram a busca por outros materiais poliméricos com respostas mais positivas para a classificação de cafés, não mais somente pela avaliação da qualidade global, mas também quanto ao teor de grãos defeituosos – pretos, verdes e ardidos. Com este intuito, foram realizados estudos de crescimento de diversas composições de filmes automontados alternados de polímeros condutores e não condutores, com o objetivo de avaliar a eficácia destes para a avaliação e classificação de cafés.

4.2.1 CRESCIMENTO DE FILMES BASEADOS EM POLIPIRROL

Almejou-se num primeiro momento sintetizar polipirrol com solubilidade suficiente para permitir automontagem a partir de soluções diluídas, porém isto não se mostrou possível com a rota de síntese utilizada. O polipirrol é amplamente conhecido por ser muito pouco solúvel, apesar de avanços consideráveis terem sido realizados nos últimos anos [16,17], através da estratégia de solubilidade induzida pelo contra-íon. As composições obtidas pela síntese química de PPY dopado com CSA e PPY dopado com DBSA mostraram-se dispersáveis após sonicagem em solventes orgânicos (1,2-

dicloroetano, *m*-cresol, *n,n*-dimetilformamida), porém as camadas obtidas automontagem a partir destas dispersões apresentaram aglomerados extremamente grandes, visíveis a olho nu, e por isso mesmo considerados inadequados. Deste modo, estudos mais aprofundados visando a obtenção de composições de PPY com solubilidade melhorada, através de refinamentos da morfologia (nanofibras, nanoglóbulos) e solubilidade induzida pelo contra-íon, estão sendo conduzidos à luz de avanços recentes nestas áreas [18].

Como alternativa para este obstáculo foi utilizado um produto comercial fornecido pela Aldrich, Inc, aqui denominado PPY(Aldrich) com composição de dopantes proprietária, que induzem solubilidade em água. Apenas um trabalho na literatura foi encontrado sobre a utilização deste produto [15], o que motivou estudos com o mesmo, além da facilidade no uso por ser à base de água.

Foi verificado experimentalmente que, tal qual ocorre para o PEDOT(PSS) comercial [110], o PPY(Aldrich) também possui caráter aniônico devido ao excesso de dopante. Isto implica que o crescimento destes filmes deve ser realizado alternadamente com polímeros catiônicos tais como POEA, PANI e PHMB. Para auxiliar na discussão que segue, apresenta-se na Figura 4.10 um espectro de UV-Vis do PPY(Aldrich) e do PHMB(HCl) em soluções aquosas.

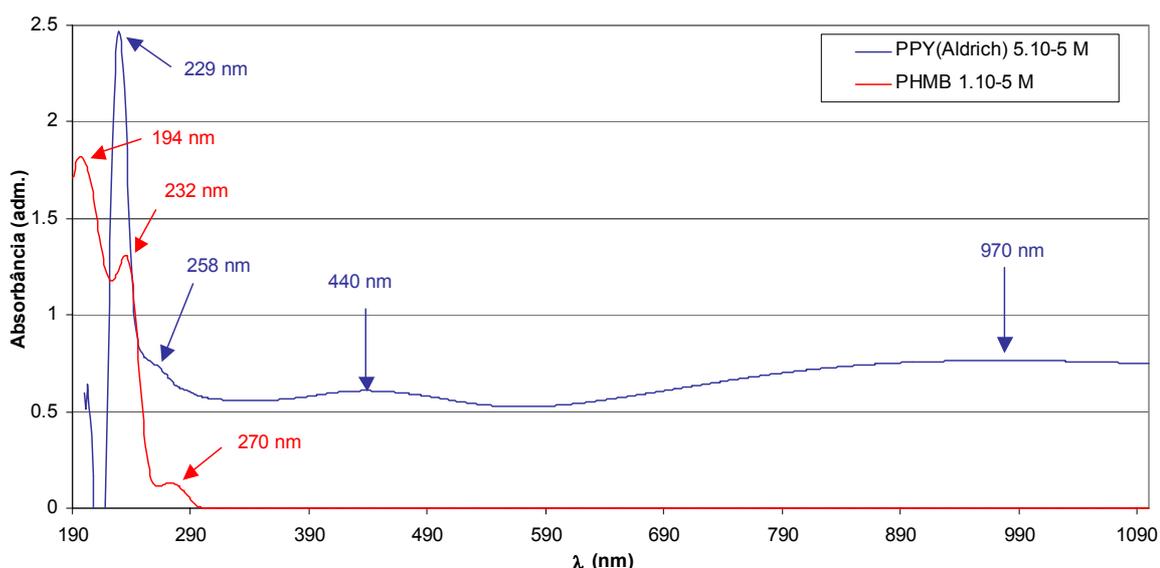


Figura 4.10 Espectro do PPY(Aldrich) e do PHMB(HCl) em solução aquosa

A Figura 4.11 ilustra o crescimento de camadas sucessivas de PPY. Como esperado, a quantidade de material depositado em cada camada é

pequena por não haverem forças coesivas suficientes para sobrepujar a repulsão eletrostática. Ainda assim o crescimento ocorre, porém de maneira claramente não-linear. Embora a qualidade das medidas seja baixa devido à massa extremamente pequena de material depositado, este comportamento não-linear é comprovado por crescimentos de filmes alternados com PHMB(HCl), que por não absorver na faixa do visível e ser catiônico, permite o crescimento de filmes mais espessos e a investigação por UV-Vis.

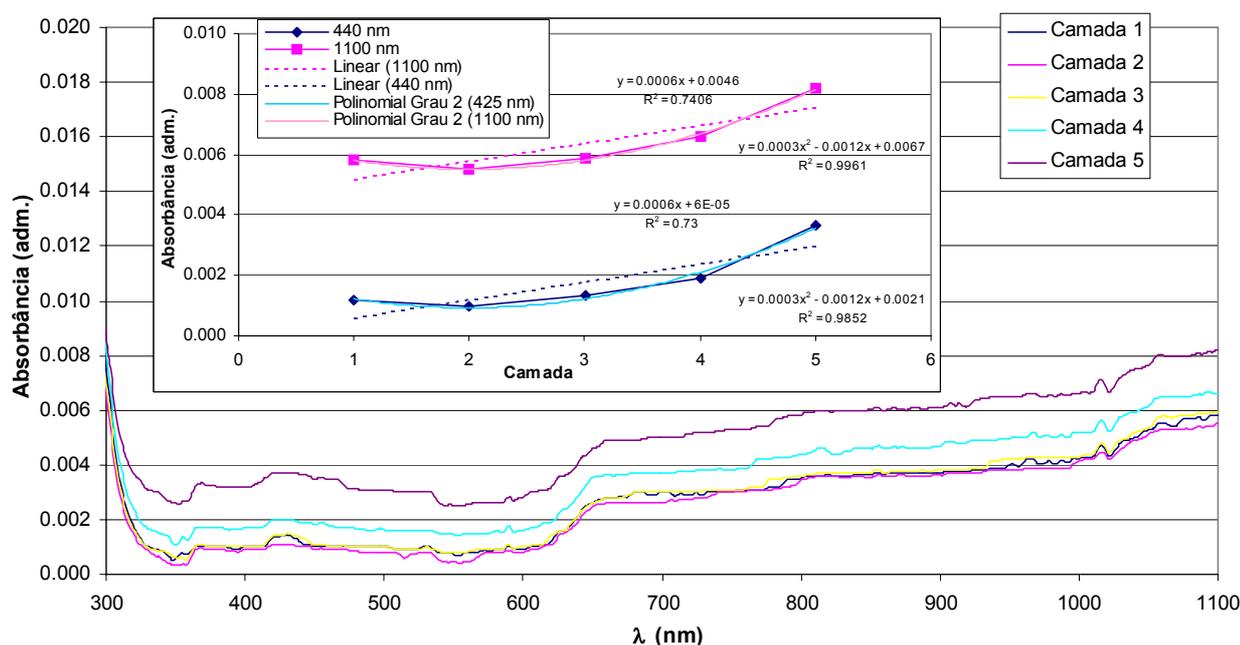


Figura 4.11 Crescimento de camadas sucessivas de PPY(Aldrich)

A Figura 4.12 ilustra o crescimento de PHMB(HCl)/PPY(Aldrich) (até 10 bicamadas alternadas) onde percebe-se que o comportamento da curva de crescimento é distinto de todos os outros materiais aqui estudados.

Filmes de PPY(Aldrich) alternados com POEA(HCl) (Figura 4.13) apresentam espectro de UV-Vis típico da POEA(HCl). Isto se deve à baixa absorbância observada para o PPY(Aldrich), provavelmente indicando baixa massa adsorvida. A determinação dos coeficientes de extinção molar permitirá a quantificação precisa das quantidades adsorvidas. Outro fator é o perfil plano do espectro de absorbância condizente com a coloração verde-escura quase preta do polímero em água.

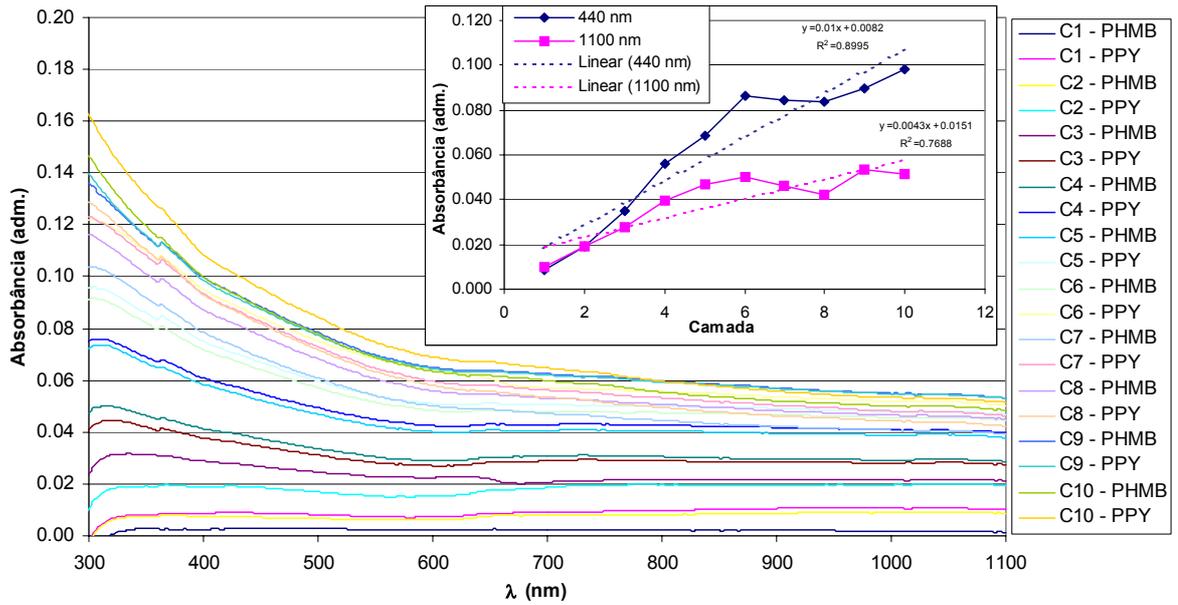


Figura 4.12 Crescimento de bicamadas de PHMB(HCl)/PPY(Aldrich)

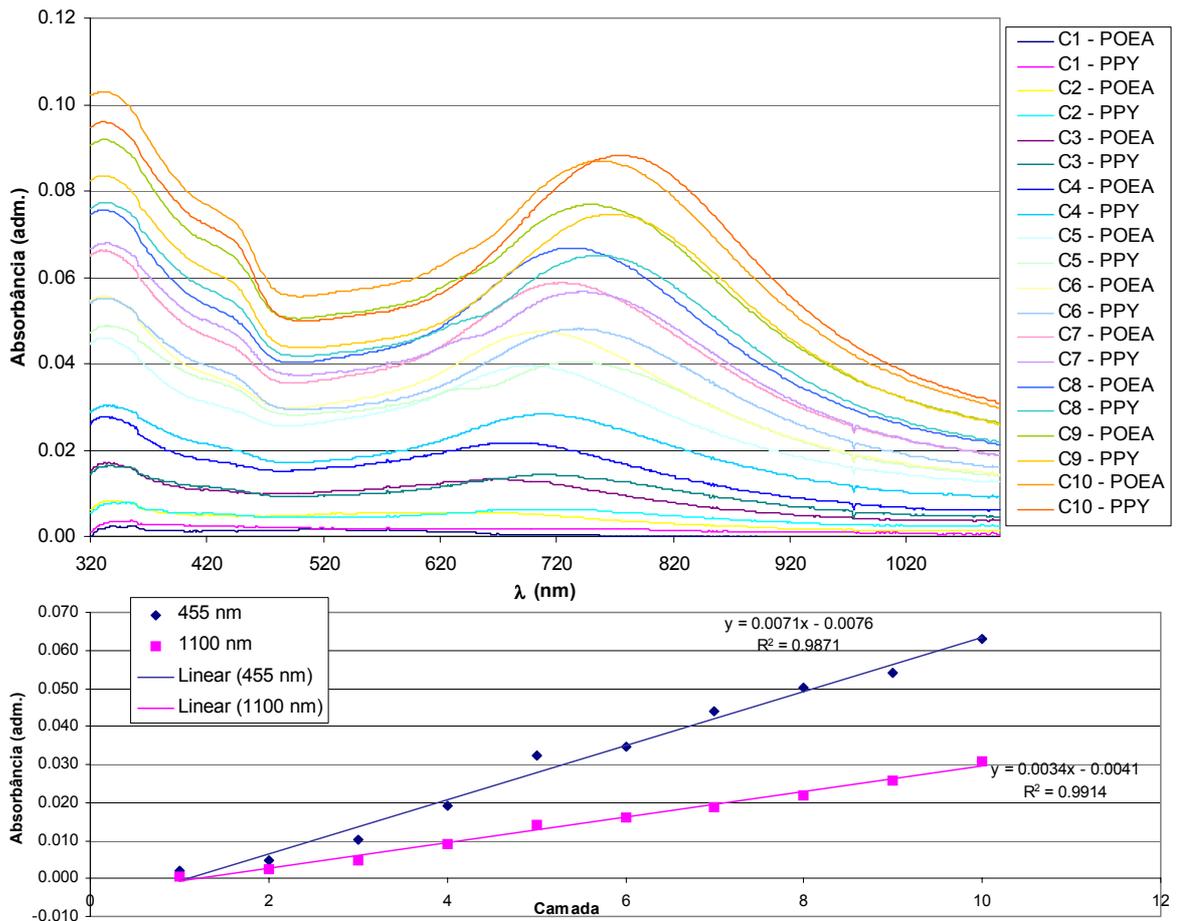


Figura 4.13 Crescimento de 10 bicamadas alternadas de POEA(HCl)/PPY(Aldrich)

Uma característica bastante interessante observada nos espectros de crescimento é a dopagem que ocorre para a POEA(HCl) induzida pela presença do filme de PPY. O deslocamento da banda polarônica da POEA para a região do vermelho implica em maior grau de dopagem, que ocorre por efeito Donnan, onde as camadas de PPY blindam as cargas positivas das camadas mais internas da POEA, permitindo que prótons presentes nas soluções de deposição e lavagem (ácidas) sejam inseridos no material, causando um aumento na protonação. A confirmação deste fenômeno foi realizada pela análise da variação do espectro da mistura dos polímeros em solução em relação à soma das curvas dos componentes individuais (Figura 4.14), onde se observa claramente o deslocamento da banda polarônica da POEA(HCl).

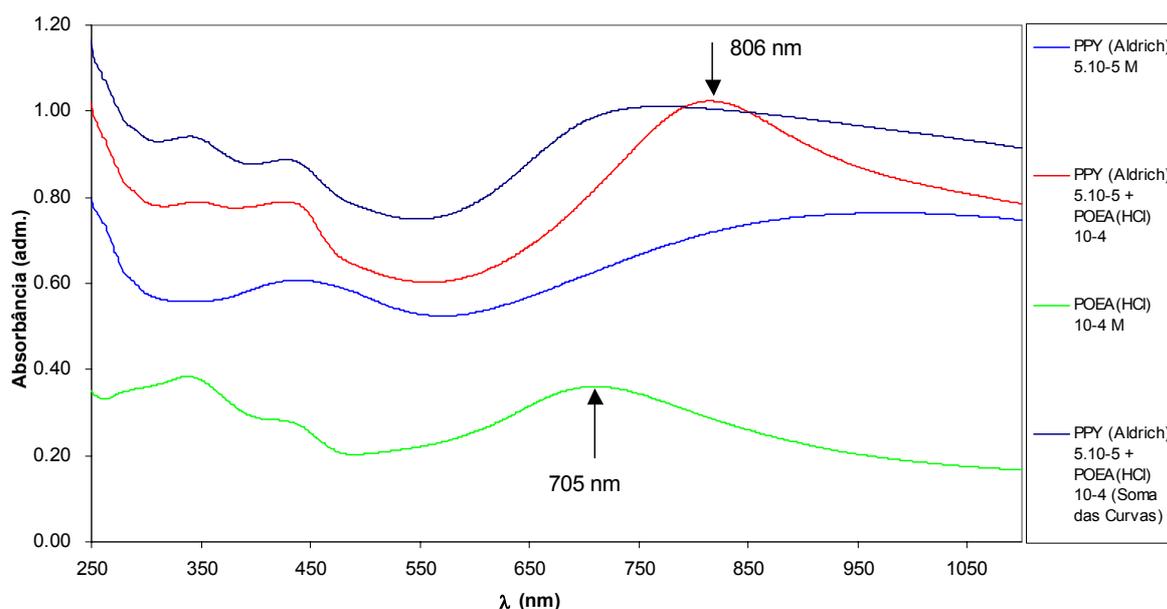


Figura 4.14 Espectro das soluções de PPY(Aldrich) e POEA(HCl) demonstrando a interação entre os materiais

Também é possível observar em detalhe na Figura 4.15 a banda em 627 nm que aparece para as camadas de PPY(Aldrich) alternadas com POEA(HCl). Neste valor de comprimento de onda ocorre a banda típica da PANI(EB), ou seja, da PANI desdopada (em DMF), mas para a POEA(EB) a banda característica se localiza em ~580 nm (em DMF). Como nem a POEA(HCl) nem

o PPY(Aldrich) possuem bandas características neste comprimento de onda, acredita-se que este comportamento, novamente, seja devido às interações que ocorrem entre os materiais, o que será objeto de estudos futuros.

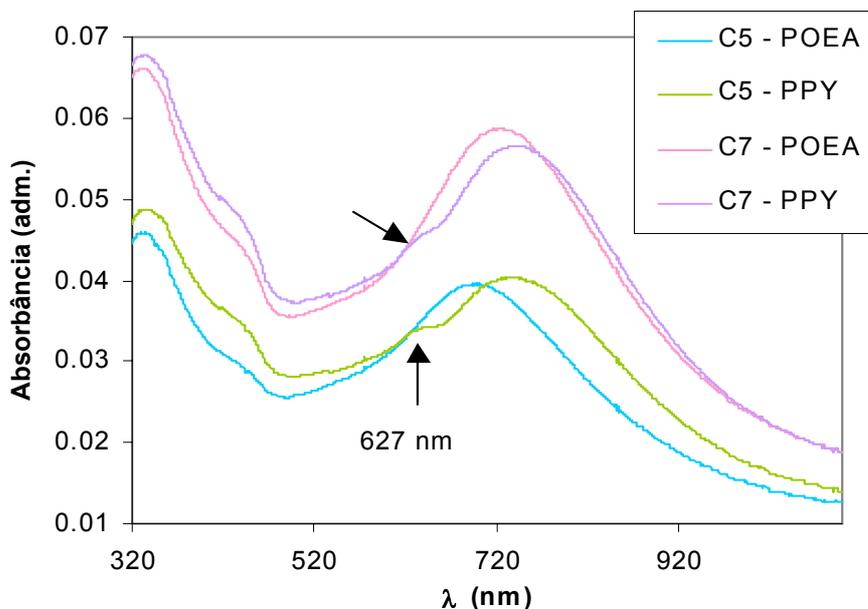


Figura 4.15 Bandas em 627 nm induzidas pela interação entre as camadas nos filmes alternados de POEA(HCl)/PPY(Aldrich)

4.2.2 CRESCIMENTO DE FILMES BASEADOS EM PEDOT(PSS)

A Figura 4.16 apresenta o espectro em solução do PEDOT(PSS) para indicar as bandas características deste material. Também se ilustra nesta Figura a interação deste com a POEA(HCl), similar ao que ocorre com o PPY(Aldrich). Este comportamento reforça a hipótese que o dopante do PPY(Aldrich) é um polieletrólito similar ao PSS, pois não somente a interação ocorre de modo similar, mas as soluções dos polímeros também possuem aspecto similar, tendo a solubilidade em água induzida pelo dopante.

Na Figura 4.17 está apresentado o crescimento sucessivo de camadas de PEDOT(PSS), ilustrando neste caso que o crescimento é linear para o número de camadas considerado. Filmes de PEDOT(PSS) alternados com PHMB(HCl) foram fabricados, apresentando também crescimento bastante linear conforme ilustrado na Figura 4.18.

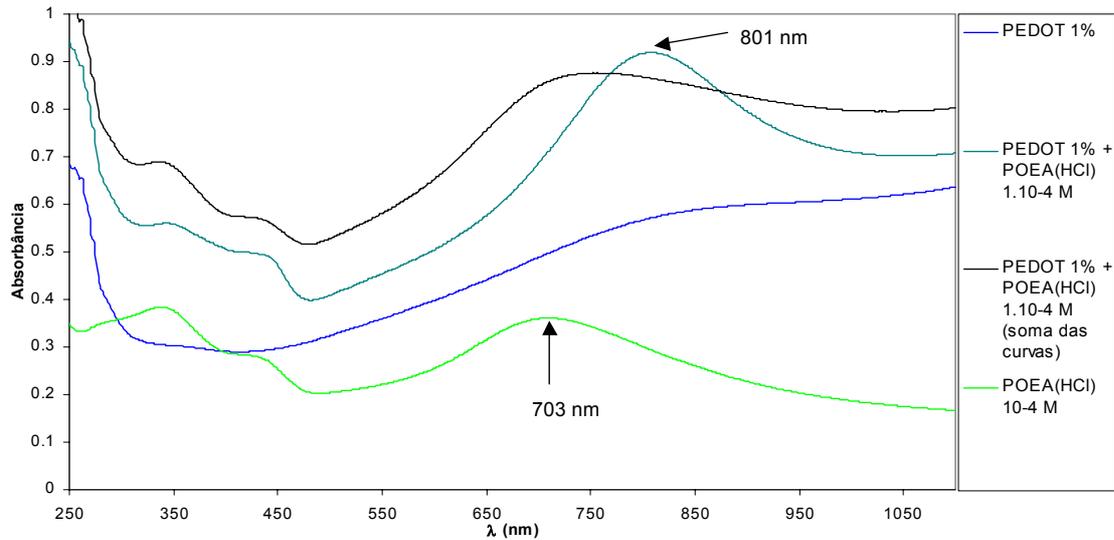


Figura 4.16 Espectro de PEDOT(PSS) em solução, ilustrando interação com a POEA(HCl)

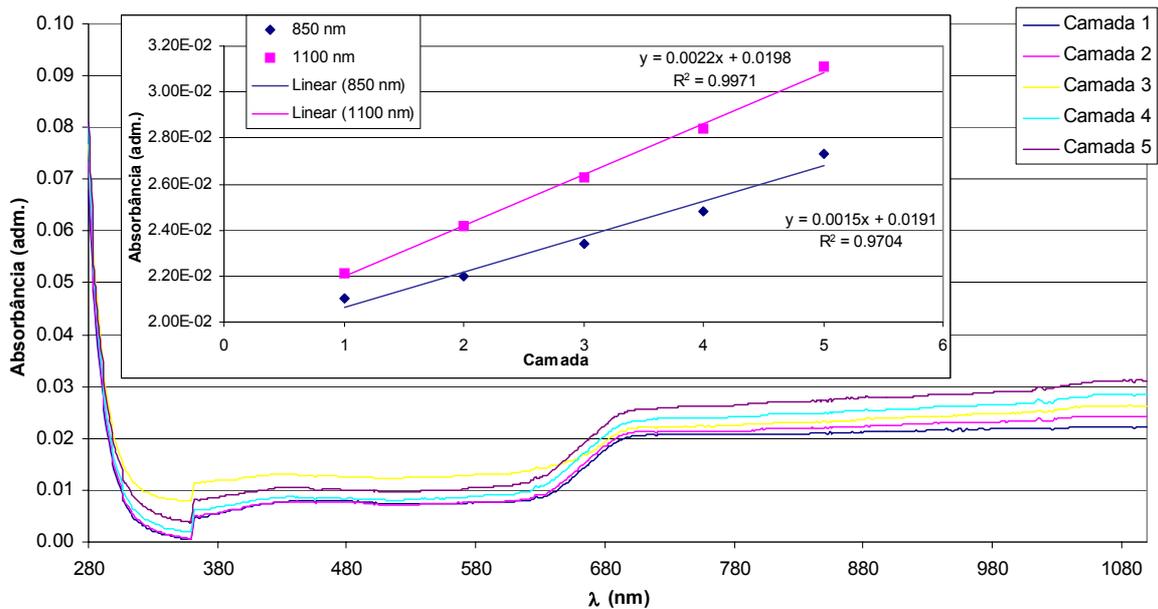


Figura 4.17 Crescimento de camadas sucessivas de PEDOT(PSS), mostrando comportamento de crescimento linear

Os espectros de filmes automontados de POEA(HCl) alternados com PEDOT(PSS) apresentam o comportamento típico da POEA porém com platôs de absorbância na região de 500-600 nm característicos do PEDOT. Nota-se nestes filmes também a dopagem que ocorre na POEA(HCl) induzida pelo PSS originariamente dopante do PEDOT, que estando presente em excesso, dopa também a POEA. A Figura 4.19 apresenta os espectros de UV-Vis que ilustra o

comportamento observado. Na Figura 4.20 pode-se visualizar os ajustes lineares de alta correlação para o crescimento destas camadas. Na Figura 4.20 pode-se também verificar o deslocamento para o vermelho da banda polarônica da POEA(HCl), devido ao efeito Donnan induzido pelo PSS. Estes comportamentos são similares ao observado por Paterno para a POEA(HCl) dopada com Lignossulfonato de Sódio (NaLS) [107].

Para complementar as discussões aqui apresentadas, na Figura 4.21 é apresentado o crescimento de camadas alternadas de PHMB(HCl) e PSS, demonstrando a natureza catiônica do PHMB(HCl) e sua capacidade de formar filmes automontados com crescimento linear estável (Figura 4.22), a despeito de sua natureza oligomérica ($n=12$).

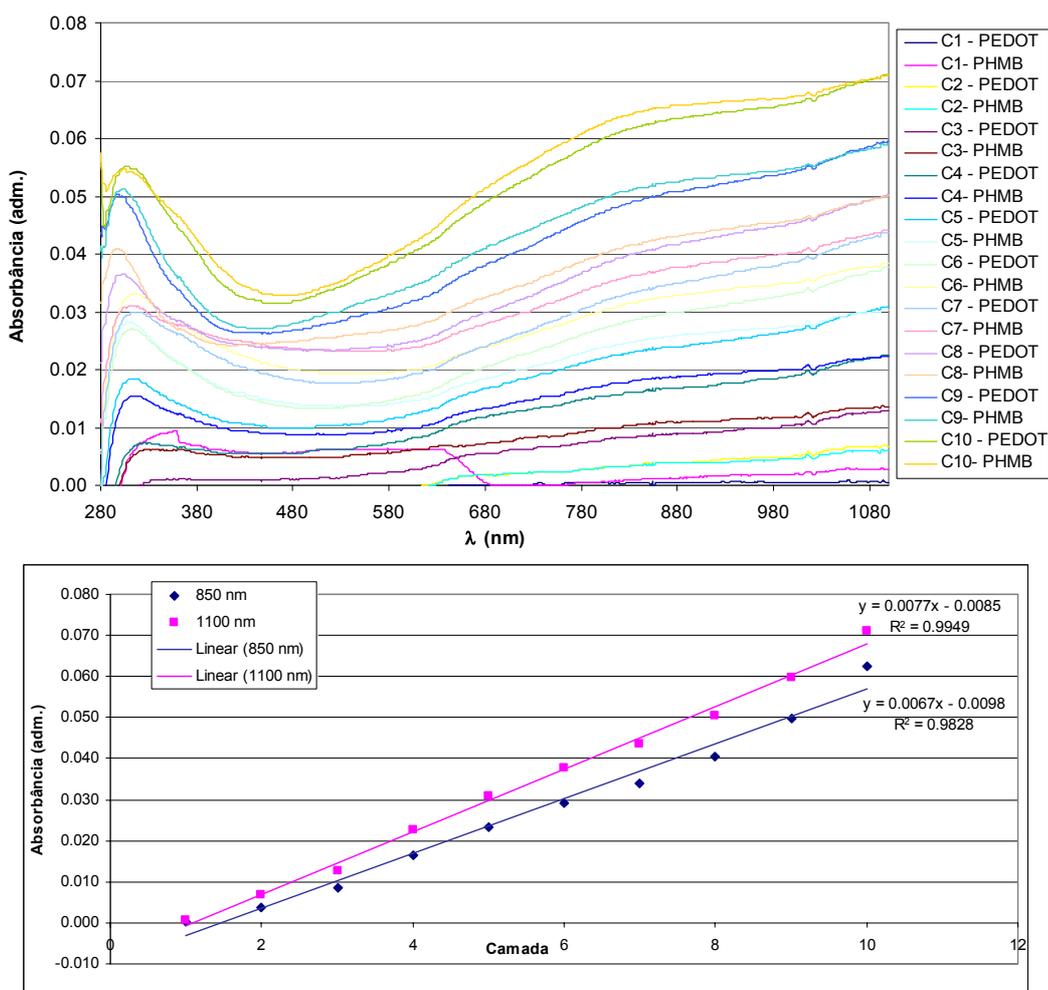


Figura 4.18 Crescimento dos filmes de PEDOT(PSS)/PHMB(HCl)

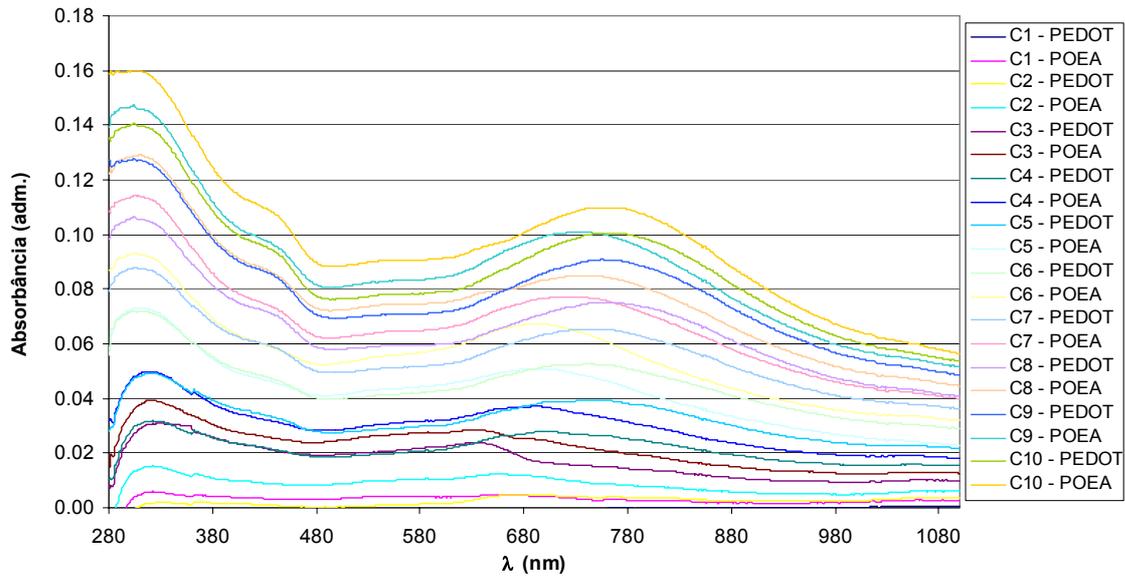


Figura 4.19 Crescimento de filme automontado de PEDOT(PSS)/POEA(HCl)

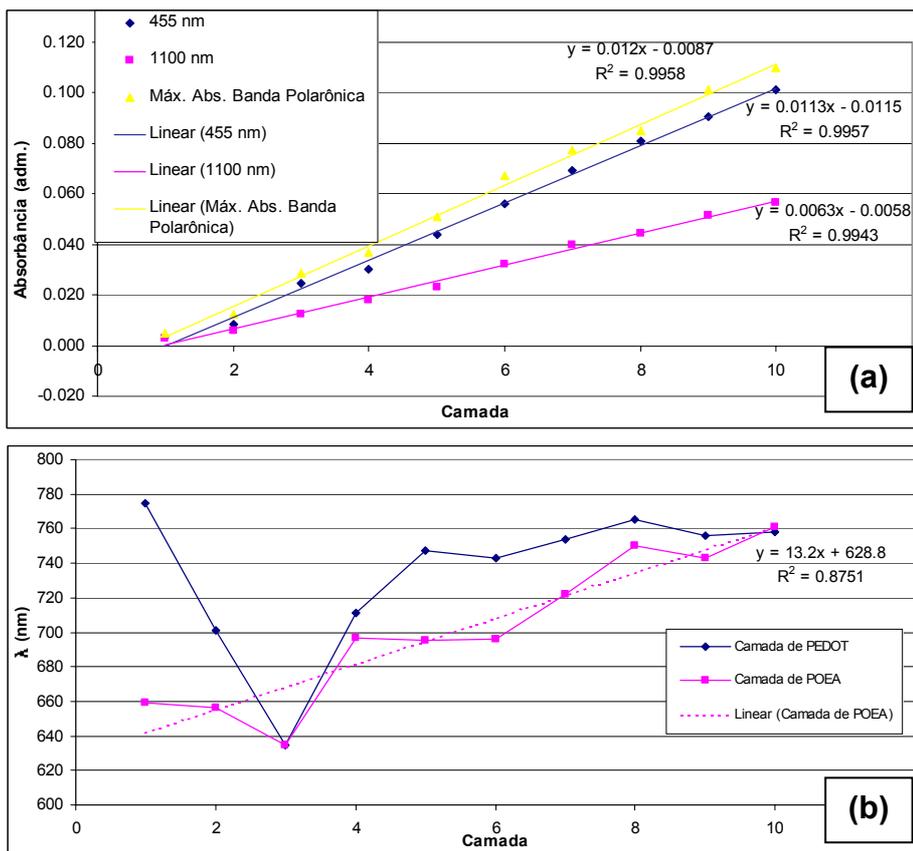


Figura 4.20 Crescimento de camadas de PEDOT(PSS)/POEA(HCl): (a) ajustes lineares do crescimento das camadas; (b) deslocamento para o vermelho do pico da banda polarônica da POEA(HCl)

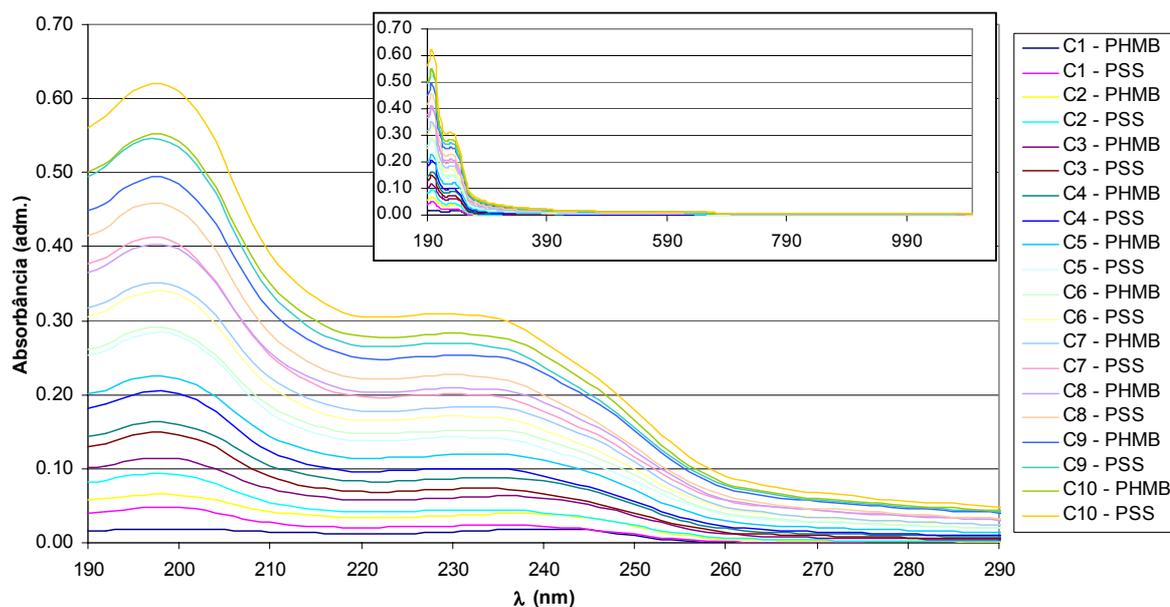


Figura 4.21 Crescimento de camadas de PHMB(HCl)/PSS

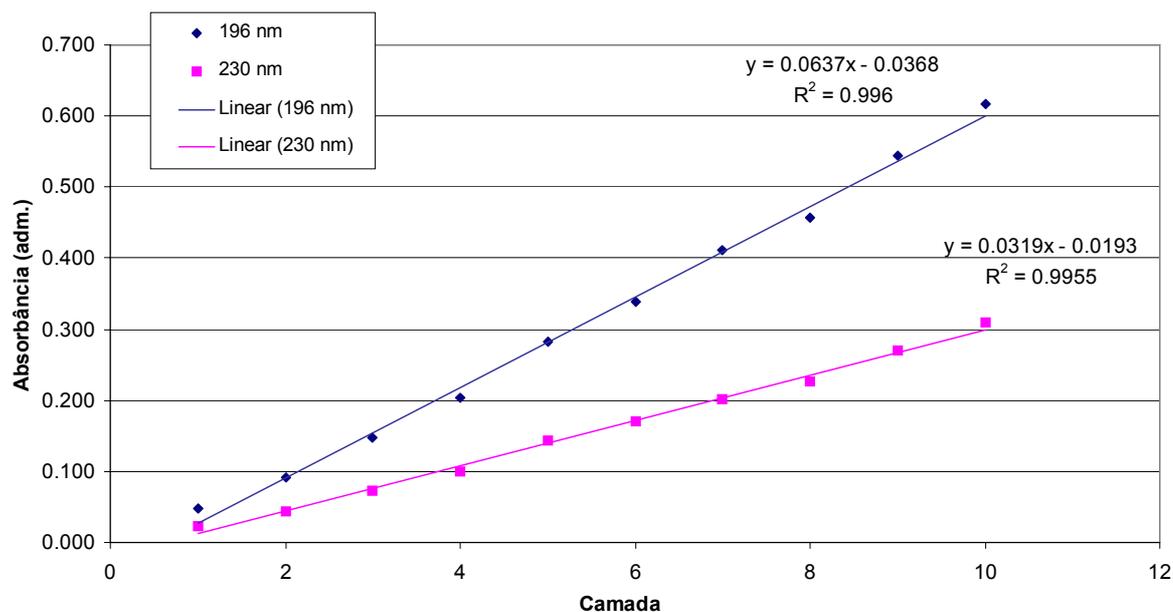


Figura 4.22 Ajuste linear do crescimento de camadas de PHMB(HCl)/PSS

4.2.3 CLASSIFICAÇÃO DE CAFÉS COM SENSORES BASEADOS EM PEDOT, PHMB, POEA E MATERIAIS GRAXOS

Baseados no método de seleção de variáveis determinado para os sensores de POEA e PANI redopados (fator discriminante F), descrito nas seções anteriores, e nos estudos de crescimento de filmes com PEDOT, foram

fabricados filmes de cinco bicamadas dos seguintes materiais para avaliação da capacidade em classificar cafés:

- **POEA(HCl)/Ácido caprónico – POEA/CA**: combinação de materiais que apresentou melhor desempenho no trabalho anterior de Firmino [43] para cafés;
- **POEA(HCl)/Álcool caprílico – POEA/CpOH**: objetivou verificar se a funcionalidade álcool seria adequada à classificação tal qual o ácido caprónico;
- **POEA(HCl)/Poli(metacrilato de sódio) – POEA/PMA**: visou determinar se o grupo carboxílico, tal qual o ácido caprónico, é responsável pela boa resposta elétrica;
- **POEA(HCl) em pH 3,0 – POEA(HCl)**: apenas POEA foi utilizada para verificar se o principal agente na classificação seria o polímero ou seu alternante;
- **POEA(Ácido sulfanílico) em pH 5,0 – POEA(SAA)**: utilizado para verificar se a variação do dopante afeta a resposta elétrica em comparação à POEA(HCl); o pH 5,0 foi utilizado por depositar mais material que em pH 3,0, como para a POEA(HCl).;
- **POEA(EB)**: teve como alvo determinar se o polímero desdopado é capaz de apresentar propriedades sensoativas para café;
- **PANI(EB)**: idem ao anterior;
- **POEA(EB)/Bis(2-etilhexil) fostato de hidrogênio – POEA(EB)/BEHHP**: duplo objetivo visado nesta combinação de materiais – verificar se ocorreria a dopagem induzida pelo alternante na automontagem, tal qual verificado por Dan para PANI e ácido isopolimolíbico [54], e verificar se a presença do grupo fosfato do BEHHP induziria respostas sensíveis ao paladar tal qual observado por Iiyama para membranas de PVC contendo fosfolipídeos [25];
- **PEDOT(PSS)/PHMB(HCl) – PEDOT/PHMB**: sensor construído com a finalidade de testar ambos materiais nunca utilizados para sensores de paladar, o PHMB nunca antes aplicado a sensor de nenhum tipo.

Os filmes de POEA(EB), PANI(EB) e POEA(EB)/BEHHP preparados em DMAc não cresceram com imersões sucessivas, comportando-se do mesmo modo que os filmes de POEA redopados. Já o filme de POEA(SAA), preparado a partir do sistema solvente água:DMAc 50:50, cresceu com sucesso quando por imersões sucessivas, ou mesmo quando alternado com PMA. Foram verificados diversos tempos de crescimento de camada, desde 10 segundos até 50 minutos, em pH's 3,0, 4,0 e 5,0, e também para poli(o-metoxianilina), POMA, e em todos os casos os filmes cresceram com sucesso. Após, repetiu-se o experimento de maneira simplificada com CSA, e SSA, e novamente o crescimento pôde ser observado para CSA, mas ainda assim o SSA precipita em todos os pH's tanto para POEA quanto para POMA.

Este conjunto sensorial foi aplicado para classificar cafés de qualidade global conhecida (péssimo, tradicional, superior e gourmet), sistema de classificação aqui denominado GSTP, e cafés preparados a partir de grãos 100% defeituosos, sendo estes: grãos pretos, verdes, ardidos e mistura destes grãos (PVA) na proporção em que os mesmos vêm da colheita; este sistema classificatório é aqui denominado PVAC. Os resultados preliminares apontam para a eficácia destes sensores como discriminantes para o café.

Para este conjunto ocorreram problemas com o sensor sem filme, sendo este descartado das análises. Isto impediu que fosse comprovado o bom desempenho obtido para este sensor no estudo anterior, bem como a realização de análises subtraindo o sinal deste sensor.

Na Tabela 4.3 estão indicados os parâmetros frequência ótima de operação e F_{max} para os sensores estudados neste segundo conjunto. Verifica-se que a resistência aparenta ser uma grandeza mais promissora que a capacitância ou $\tan \phi$ neste caso. Esta aparente superioridade advém do cálculo do parâmetro $\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{max}^2}$, porém este é apenas um indicador qualitativo, devendo este aspecto ser confirmado na prática.

Tabela 4.3 Frequência ótima de operação para classificação de cafés por qualidade global e tipo de grão defeituoso

Sensor	PVAC		GSTP		PVAC+GSTP	
	Capacitância					
	f (Hz)	F_{max}	f (Hz)	F_{max}	f (Hz)	F_{max}
POEA/PMA	2.000	0,61	20	11,18	3	0,92
POEA/CpOH	2	3,54	1	1,4	1	3,60
POEA)/CA	900.000	26,60	900.000	12,51	900.000	26,33
POEA(SAA)	2.000	0,45	200.000	1,88	900.000	1,53
POEA(HCl)	3	5,06	100.000	5,89	1.000.000	4,80
POEA(EB)/BEHHP	800.000	2,35	30.000	13,14	800.000	6,09
POEA(EB)	500	0,41	1.000	1,43	700.000	0,57
PEDOT/PHMB	2	21,80	6	20,71	2	19,42
PANI(EB)	5	1,83	10	3,92	6	2,27
$\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{max}^2}$	3,90		3,41		3,77	
	Resistência					
	f (Hz)	F_{max}	f (Hz)	F_{max}	f (Hz)	F_{max}
	POEA/PMA	40	14,9	20	0,67	20
POEA/CpOH	2	5,97	10	28,80	6	12,11
POEA)/CA	400.000	4,72	50	7,84	2.000	3,79
POEA(SAA)	500.000	0,85	7	0,69	5	0,58
POEA(HCl)	400.000	3,58	9	6,11	20	2,33
POEA(EB)/BEHHP	100.000	18,16	100.000	2,45	100.000	4,86
POEA(EB)	3.000	1,26	2.000	0,73	2.000	1,11
PEDOT/PHMB	2.000	60,82	3.000	24,00	3.000	39,64
PANI(EB)	100	3,75	100	2,12	100	2,36
$\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{max}^2}$	7,32		4,33		4,68	
	tan ϕ					
	f (Hz)	F_{max}	f (Hz)	F_{max}	f (Hz)	F_{max}
	POEA/PMA	40	2,84	10	5,25	40
POEA/CpOH	70	15,90	20	2,27	50	11,71
POEA)/CA	500.000	8,03	700.000	8,64	600.000	8,51
POEA(SAA)	10	2,13	100.000	1,79	10	2,61
POEA(HCl)	40	3,86	1.000.000	4,16	800.000	4,68
POEA(EB)/BEHHP	600.000	3,41	200.000	16,73	700.000	7,87
POEA(EB)	1	0,71	1	1,15	1	0,49
PEDOT/PHMB	200	4,83	9	15,75	300	7,38
PANI(EB)	1	0,67	1	0,56	200.000	1,01
$\frac{1}{n} \sqrt{\sum F_{max}^2}$	2,17		2,85		2,24	

As análises de PCA ilustradas a seguir revelaram que poucos materiais são necessários para obter-se um conjunto sensorial eficaz para cafés. Para a

classificação por qualidade global (Figuras 4.25 e 4.26), os sensores PEDOT/PHMB, POEA(EB)/BEHHP e POEA/PMA e foram suficientes para obter sistemas satisfatórios de classificação. Para grãos defeituosos, os sensores PEDOT/PHMB e POEA/CA bastaram (Figura 4.23), e quando tentando classificar conjuntamente PVAC e GSTP, os sensores PEDOT/PHMB e POEA/CA novamente foram os mais satisfatórios, com resposta razoável também para o sensor POEA/CpOH (Figura 4,27). A utilização de diferentes grandezas simultaneamente aumentou o poder da análise sem a necessidade de sensores adicionais, reduzindo inclusive o número de sensores necessários para PVAC.

Para comprovar a adequabilidade destes sistemas classificatórios, após cerca de duas semanas foi realizado um quarto conjunto de medidas, uma para cada amostras, com o intuito de verificar se o sistema classificaria esta nova amostra corretamente, o que é indicado pela inclusão do novo ponto no agrupamento correto.

Analisando a inclusão da quarta réplica no conjunto para PVAC (Figura 4.23), percebe-se que efetivamente a tendência de agrupamento é a mesma, ilustrando que o sistema classificatório é correto, mas que há algum tipo de desvio sistemático nas medidas, pois tanto a primeira, segunda e terceira componentes possuem um desvio de aproximadamente a mesma magnitude para todos os pontos de dados, no mesmo sentido para todos os quadrantes. Isto indica que algum fenômeno de envelhecimento ocorre com os sensores, que entre o terceiro e quarto conjunto de réplicas ficaram armazenados dentro de armário fechado, secos e expostos ao ar.

Uma possível explicação para este desvio é crescimento bacteriano, detectado por microscopia ótica nos sensores armazenados por algum período de tempo (dias a meses) após medidas de café. O crescimento das colônias, alimentadas por resíduos de café que permanecem após a lavagem (ver item 4.2.4 a seguir) é mais ou menos o mesmo para todos os sensores, independentemente do filme depositado. Como as bactérias possuem respostas elétrica como qualquer material biológico, o crescimento de colônias provocaria mudanças contínuas na resposta do sensor.

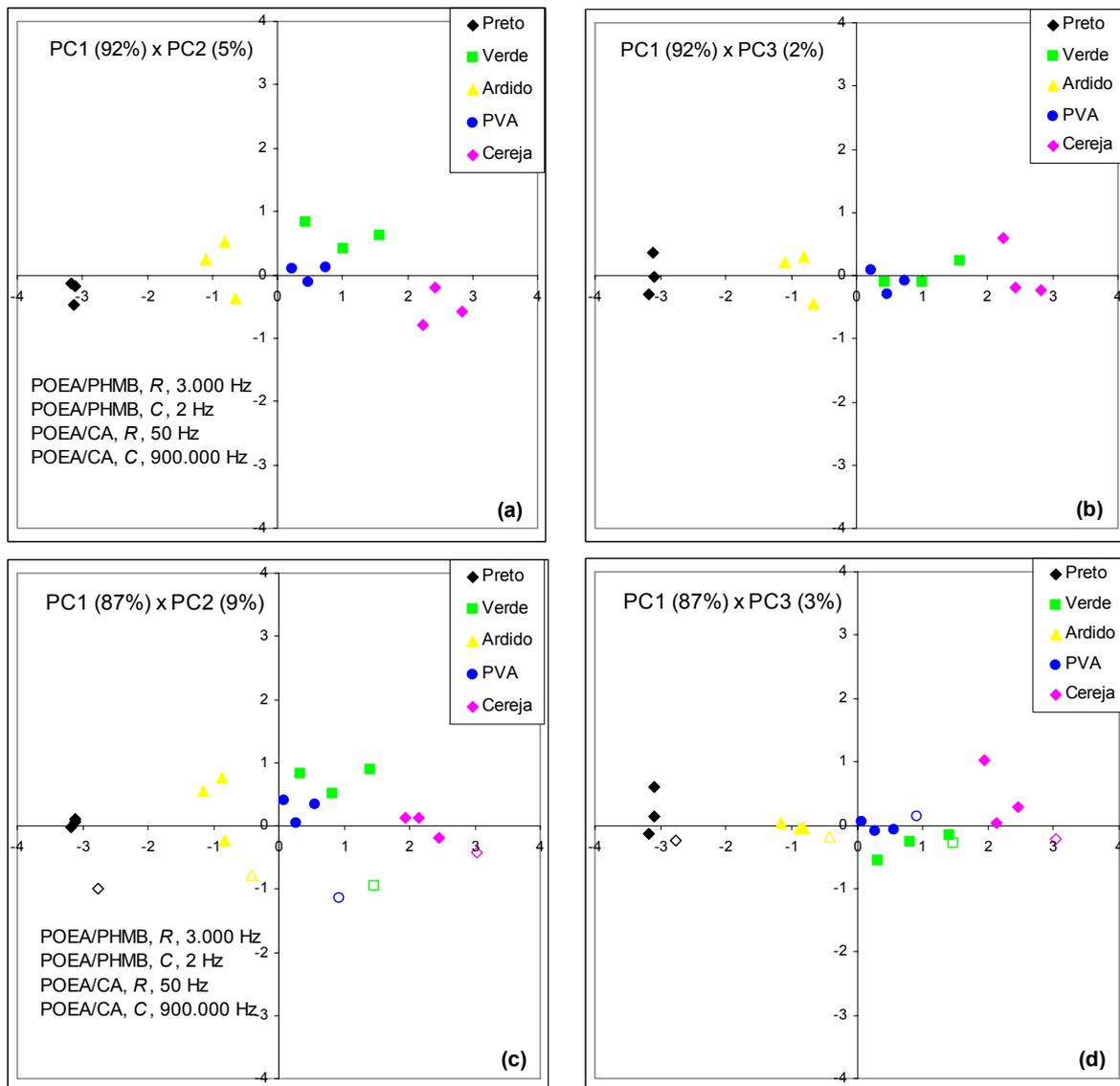


Figura 4.23 Gráfico de PCA para classificação de PVAC, medidas de resistência e capacitância para ambos sensores: PEDOT/PHMB e POEA/CA, sem (a e b) e com (c e d) a quarta réplica de medidas

A Figura 4.24 ilustra algumas bactérias sobre eletrodo sem filme utilizado para medir café e armazenado por curto período de tempo (menos de 15 dias). Os bastonetes verdes que aparecem são bactérias, e embora não tenham sido ainda classificadas, provavelmente são advindas do ar.

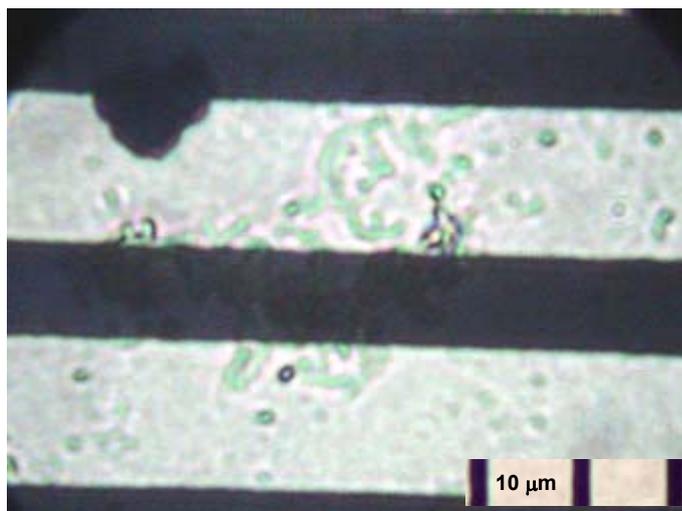


Figura 4.24 Micrografia ótica ilustrando contaminação bacteriana dos eletrodos utilizados em café e armazenados expostos ao ar em armário fechado.

Para a classificação de cafés por GSTP (Figura 4.25 e Figura 4.26), obtém-se um ótimo sistema de classificação utilizando três sensores, mas com a inclusão do quarto conjunto de réplicas de medidas, há uma grande perda no poder classificatório devido ao desvio sistemático observado para aos pontos de dados. Analisando os dados brutos de capacitância e resistência, percebe-se que para o sensor de POEA(HCl) alternada com Poli(metacrilato de sódio), POEA/PMA, ocorrem variações de quase 50% em entre as três primeiras medidas e a quarta, enquanto para os outros sensores esta variação ocorre, mas é menor. De modo geral, foi observado que a resistência varia mais que a capacitância, motivo pelo qual os sistemas baseados em capacitância tendem a apresentar menor desvios deste tipo.

Para diminuir o problema de desvios, analisaram-se outros sistemas classificatórios, e resultados melhores foram obtidos para os sensores de PEDOT/PHMB e POEA/CA, onde o desvio é verificado basicamente na terceira componente principal, de pequena importância, ou seja, este sistema apresenta boa robustez à degradação do sinal com o envelhecimento dos sensores.

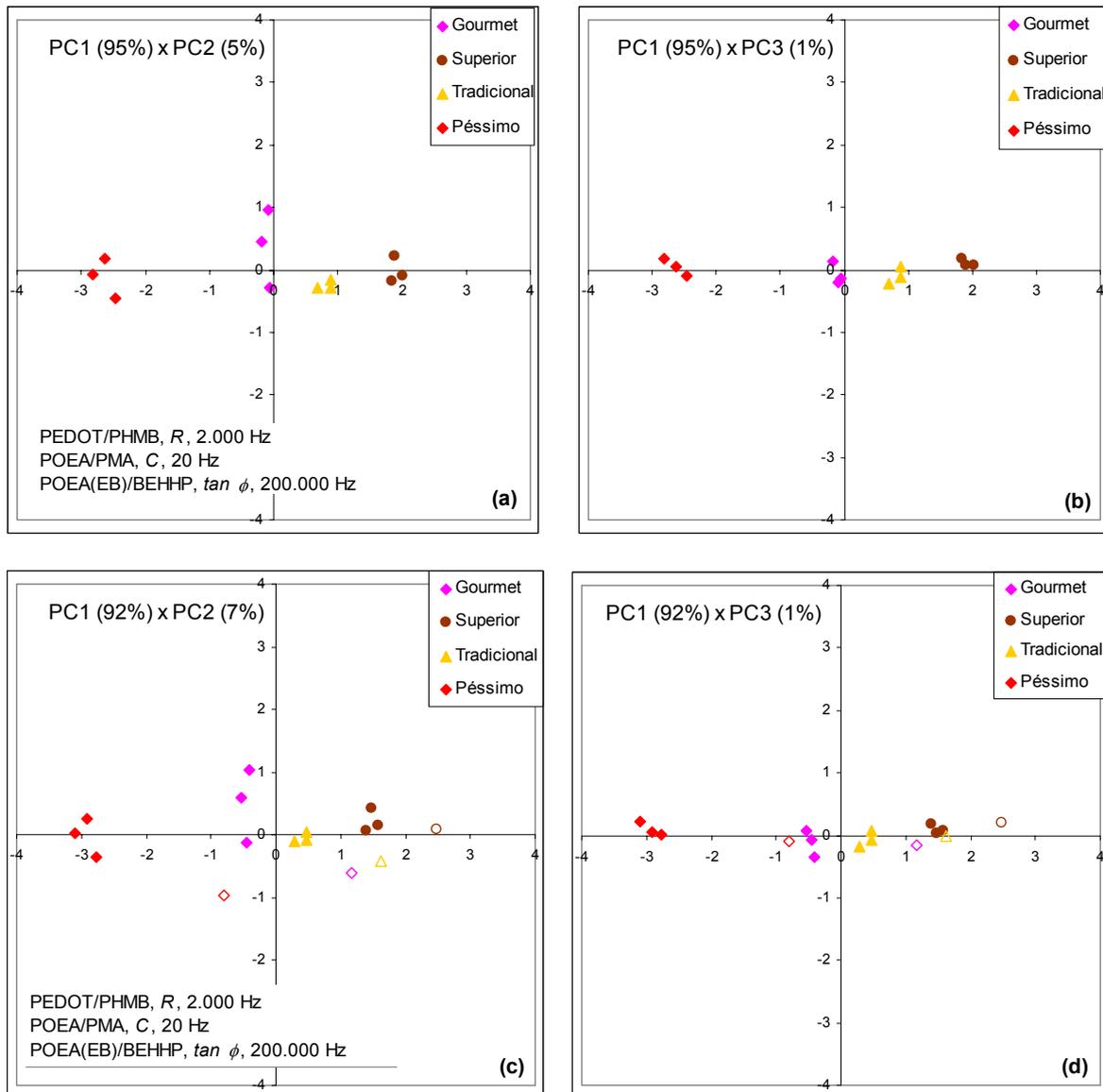


Figura 4.25 Gráfico de PCA para classificação de GSTP, sensores: PEDOT/PHMB, POEA/PMA e POEA(EB)/BEHHP, sem (a e b) e com (c e d) a quarta réplica das medidas

Para avaliação de PVAC+GSTP (Figura 4.27), novamente os melhores resultados foram obtidos pelos sensores PEDOT/PHMB e POEA/CA, principalmente quando considerada a capacidade de lidar com os desvios observados pela inclusão da quarta réplica dos dados. Neste caso, como são utilizadas apenas medidas de capacitância, como anteriormente observado, pouca variação ocorre, em contraposição às medidas de resistência.

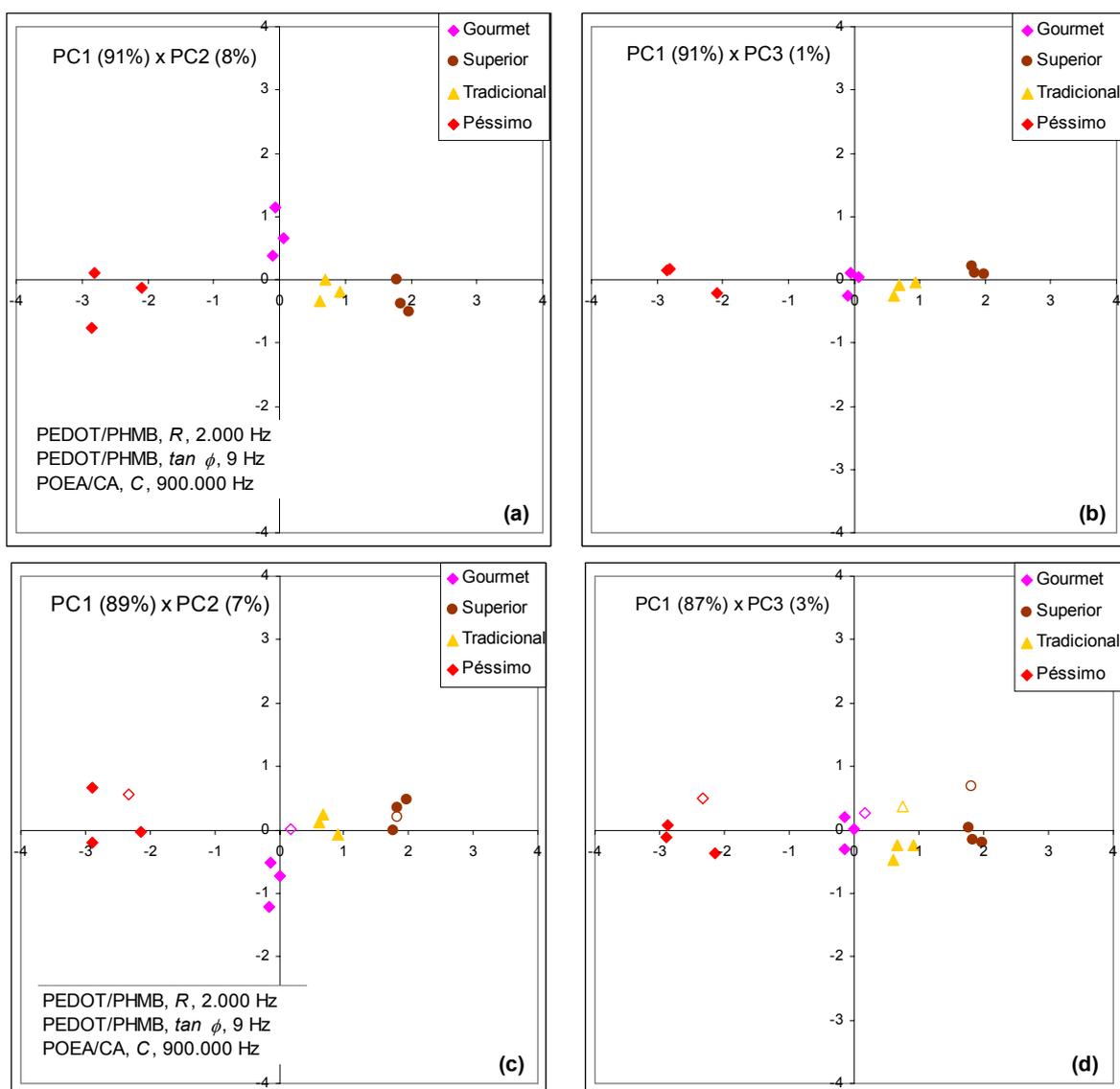


Figura 4.26 Gráfico de PCA para classificação de GSTP, sensores: PEDOT/PHMB e POEA/CA, sem (a e b) e com (c e d) a quarta réplica das medidas

Algumas sobreposições de agrupamentos ocorrem, mas não são consideradas críticas: o café péssimo sobreposto ao café ardido, um dos defeitos comuns e muito degradantes, é perfeitamente compreensível; o aroma de ambos inclusive é similar (odor de mofo), como observado experimentalmente. A sobreposição de defeito verde e da mistura de defeitos PVA já explicada também é esperada pela natureza majoritária de grãos verdes nesta mistura, apesar da composição exata não ser conhecida;

novamente, o aroma de ambas, característico e com notas de clorofila, é similar.

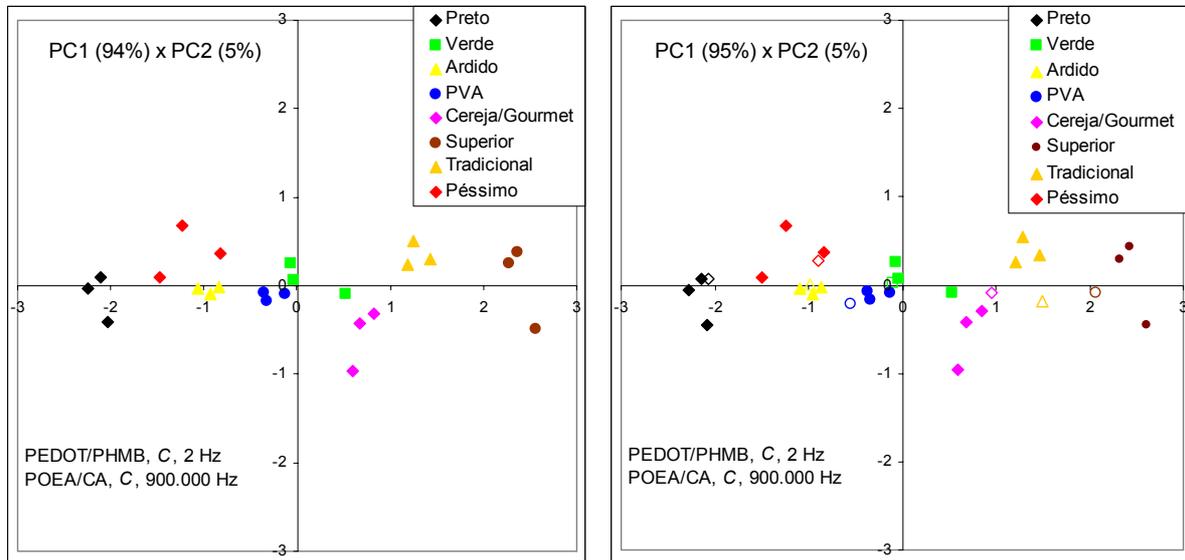


Figura 4.27 Gráfico de PCA para classificação de PVAC+GSTP, sensores: PEDOT/PHMB e POEA/CA, sem (a) e com (b) a quarta réplica das medidas

Por fim, o agrupamento de grãos Gourmet juntamente aos verdes não pode ser considerado problemático na medida que em alguns casos, grãos verdes advindos safras de alta qualidade praticamente não prejudicam o sabor da bebida; como exemplo, dentre um lote de 144 amostras degustadas e de composição conhecida enviadas pelo Sindicafé-SP, havia apenas uma amostra classificada como Gourmet, no entanto, a mesma possuía 1% de grãos ardidos e 15% de grãos verdes na composição, o restante de grãos cerejas. A explicação é que este café foi originado de uma das melhores regiões produtoras, torrado no ponto ideal e armazenado corretamente, o que privilegiou a natureza fina dos grãos, a despeito dos defeitos introduzidos.

Ainda há a característica recorrente do café Gourmet ser classificado entre o café péssimo e o tradicional e não na seqüência péssimo, tradicional, superior e gourmet, como esperado pela escala de notas de qualidade global. A provável explicação é a lançada por Firmino [43]: a separação ocorre principalmente por acidez, pois os cafés péssimos e superiores são geralmente

mais ácidos, e os cafés gourmet e tradicionais menos ácidos. Ainda assim o café péssimo está no extremo oposto ao café superior, muito provavelmente pela torra bem mais intensa, que acentua o amargor e altera profundamente a composição química do café, e pela alta quantidade de grãos defeituosos, que no café superior é bem pequena. Deste modo, é importante considerar as variáveis torra e defeitos quando classificando por qualidade global, na medida em que cafés de uma mesma qualidade global podem apresentar variadas composições de grãos arábica e robusta, teor de defeitos, pontos de torra, origens geoclimáticas, entre outros fatores.

4.3 REVERSIBILIDADE DOS SENSORES

Foi verificado experimentalmente durante os estudos de impedometria que ocorre adsorção espontânea de café sobre os eletrodos, deposição esta que não é removida apenas com lavagem ordinária em água sob agitação magnética como afirmado anteriormente [43]. Para determinar até que ponto esta adsorção afeta as medidas elétricas, alguns estudos foram realizados objetivando determinar o efeito da exposição ao café primeiramente para eletrodos sem filme.

Na Figura 4.29 Ciclagem de eletrodos sem filme em água e café (acima) e em água/café/detergente (abaixo), demonstrando a deposição de café sobre o eletrodo e a remoção do mesmo após tratamento com detergente. verifica-se a variação da capacitância para o mesmo eletrodo utilizado ao longo de alguns meses para medidas de diversos cafés. Cada medida corresponde a uma medida em água pura, após seqüências de medidas em café seguidas de lavagem por 30 minutos em água pura à temperatura ambiente com agitação magnética. Percebe-se que há uma tendência de aumento e/ou diminuição da capacitância em função do uso, onde a variação positiva ou negativa do sinal é função da frequência.

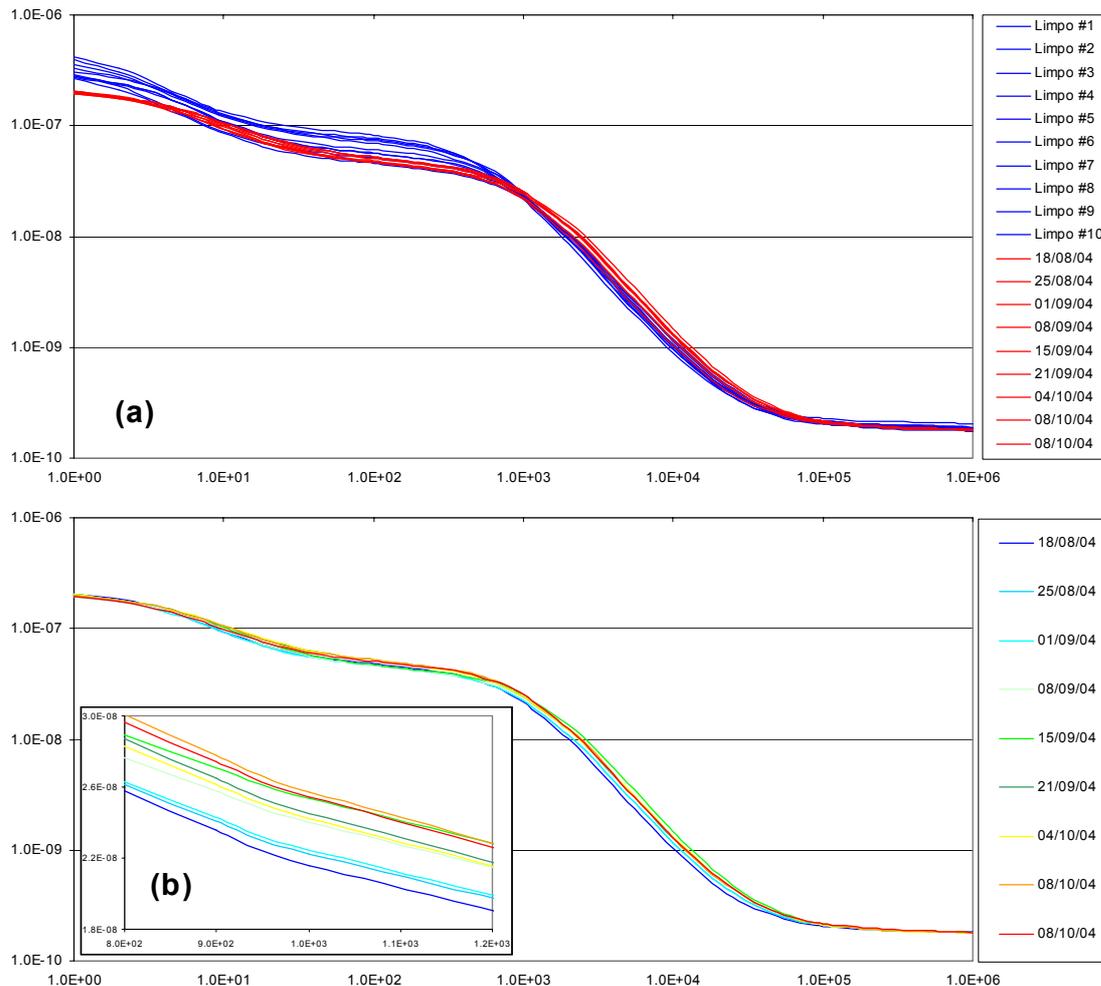


Figura 4.28 Crescimento do filme de café depositado sobre o eletrodo sem filme em função do tempo de uso do eletrodo: (a) comparação do eletrodo utilizado com eletrodos limpos; (b) histórico de uso do eletrodo; (c) crescimento da capacitância em 1 KHz, evidenciando o acúmulo de café.

Para verificar se estes depósitos podem ser removidos pelo processo de lavagem, realizaram-se medidas de capacitância na solução de lavagem alternadamente com o café (Figura 4.28) três eletrodos limpos e sem filme depositado. Claramente observa-se um acréscimo na capacitância a cada ciclo de imersão em café, indicativo de que o material se deposita sobre o eletrodo, formando um filme isolante ou fracamente condutor. Também é possível observar que através da lavagem com detergente ocorre uma remoção ao menos parcial do café depositado sobre os eletrodos.

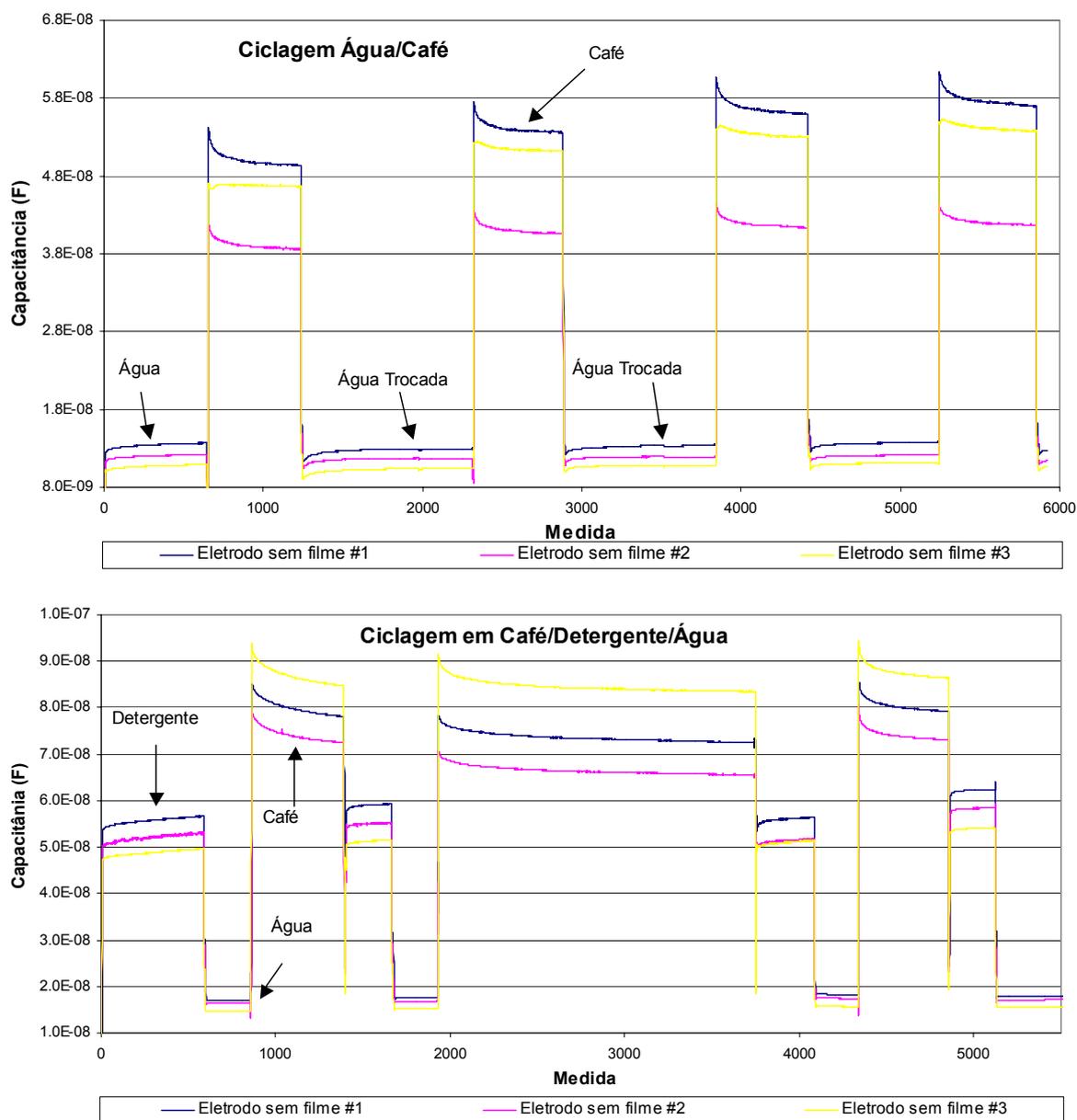


Figura 4.29 Ciclagem de eletrodos sem filme em água e café (acima) e em água/café/detergente (abaixo), demonstrando a deposição de café sobre o eletrodo e a remoção do mesmo após tratamento com detergente.

Martín et al. [111] analisaram cafés verdes e torrados quanto aos teores de ácidos graxos, na tentativa de diferenciar cafés verdes e torrados dos tipos Arábica e Robusta, utilizando técnicas de agrupamento estatístico (PCA e LDA). Verificou-se que os principais ácidos graxos presentes foram: ácido linoléico, ácido palmítico, ácido oléico e ácido esteárico (aproximadamente 44, 33, 12 e 8% em peso relativo), perfazendo cerca de 97% do total de ácidos

graxos isolados. Embora os ácidos graxos livres correspondam a apenas uma pequena parcela do teor total de substâncias lipídicas presentes no café, e apenas uma parcela menor seja extraída pela água quente no processo de preparação do café, ainda assim o teor destes compostos é bastante elevado, tanto que visualmente é possível observar uma camada oleosa sobre a superfície da bebida pronta, principalmente à temperatura ambiente.

Este óleo de café, como é conhecido, deposita-se sobre os microeletrodos tal qual ocorre para ácidos graxos tais como ácido caprótico, ácido caprílico e até mesmo ácido esteárico, como demonstrado por Firmino [43]. Este último, bem como seus similares mono- e diinsaturados, os ácidos oléico e linoléico, correspondem a 64% dos ácidos graxos livres presentes no café e podem ser depositados sobre eletrodos formando filmes espessos. Para uma concentração de 10^{-3} M de ácido esteárico em álcool *n*-propílico, apenas uma camada basta para formar um filme altamente espesso e translúcido, suficiente para ser visível a olho nu, conforme verificado experimentalmente. Embora Firmino [43] afirme que filmes multicamada de ácido esteárico foram obtidos a partir de soluções aquosas em concentração de 10^{-3} M, esta afirmação é contestada aqui com base no limite de solubilidade deste em água apresentado pelo próprio autor, que é cerca de mil vezes menor. No entanto, em nossos experimentos, foi utilizado álcool *n*-propílico, no qual o ácido esteárico é prontamente solúvel em altas concentrações.

Resumindo, apenas considerando o teor de ácidos graxos livres presentes no café pronto, teremos uma concentração elevada de compostos oleosos de fácil e estável adsorção sobre os eletrodos interdigitados. A estabilidade destes filmes é garantida pela sua hidrofobicidade, deste modo, concluímos que mesmo o eletrodo sem filme rapidamente torna-se recoberto por uma camada de lipídeos e outras substâncias graxas provenientes da própria bebida, e que não pode ser removida pela simples lavagem sob agitação magnética em água pura à temperatura ambiente. Embora esta discussão tenha sido limitada apenas aos compostos lipídicos, a mesma pode ser prontamente estendida para outras classes de substâncias, tais como proteínas e polipeptídeos, oligo- e polissacarídeos, além de outros sólidos

complexos (borra do café). Do mesmo modo, não somente o eletrodo sem filme é recoberto com esta camada de compostos mas também todos os eletrodos que possuem filmes depositados.

4.4 DISCUSSÃO GERAL

Os estudos realizados demonstram que a PANI é um polímero bastante promissor para a aplicação aqui investigada pela alta massa depositada sobre os eletrodos mesmo com apenas uma deposição, equivalente a cerca de 8 deposições de POEA dopada com HCl alternada com ácido caprótico. Pelos resultados de UV-Vis e AFM podemos verificar que não somente uma grande massa de material é depositada, mas também há boa homogeneidade, de aspecto uniforme. Se considerarmos ainda que a solução de PANI em DMAc possui concentração 70% menor que a de POEA, devido à baixa solubilidade da primeira mesmo desdopada, a superioridade desta em termos do potencial de crescimento de filmes automontados fica comprovada.

Dos seis dopantes considerados, três puderam ser utilizados com sucesso para a fabricação de sensores, enquanto três apresentaram precipitação rápida; ainda assim, DBSA, foi utilizado na confecção de sensores automontados. Para o DBSA, notadamente em comparação com HCl, temos novamente um material interessante para ser aplicado na fabricação de sensores, pois induz uma deposição mássica maior que o HCl para POEA, material mais utilizado para as pesquisas destes sensores na EMBRAPA Instrumentação Agropecuária. Posteriormente, um dos ácidos que precipitaram inicialmente, o ácido sulfanílico, foi utilizado como dopante da POEA em sistema solvente DMAc:água 1:1, e deste modo foi possível crescer filmes por camadas sobrepostas de POEA e alternados com Poli(metacrilato de sódio). O sensor de POEA(SAA), no entanto, não apresentou resposta muito significativa para café, mas demonstrou que podem ser feitos filmes automontados com crescimento adequado destes materiais, desde que seja ajustado o sistema solvente.

A maior dificuldade no crescimento de filmes tanto de POEA e PANI quanto de outros materiais, tais como BEHHP, foi o solvente escolhido, DMAc, que embora permita uma mínima deposição de material (uma camada), não permitiu o crescimento sucessivo de camadas como esperado. Para o ácido esteárico, insolúvel em água, foi verificado que *n*-propanol permite o crescimento de filmes extremamente espessos, e acredita-se que este solvente possa ser utilizado para crescimento de PANI após dopagem com ácidos funcionalizados adequados. Pela utilização de sistema solvente Água:DMAc 50:50 foi possível crescer filmes de POEA e POMA em diversos pH's e dopantes, com e sem alternantes, o que indica que efetivamente o DMAc puro foi o responsável pelo não crescimento dos filmes.

O uso de fator de seleção baseado em variância mostrou-se ser muito útil na determinação rápida das variáveis mais promissoras para a classificação das bebidas conforme os sistemas pré-estabelecidos (classificação por qualidade global ou por tipo de defeito), na medida que as frequências indicadas como ótimas, quando comparadas por inspeção com outras frequências, realmente apresentavam maior distinção entre as classes pela grandeza elétrica mensurada. No entanto, a presença de ruídos prejudicou bastante a qualidade da análise, e não foi possível determinar um conjunto sensorial capaz de discriminar as quatro classes de café adequadamente quando as medidas ruidosas estiveram presentes. A presença destes ruídos também dificultou a determinação do efeito do ácido dopante sobre as propriedades sensoriais de POEA e PANI, pois qualquer correlação encontrada pode ser espúria por não se saber exatamente de que modo o ruído presente influencia as respostas do filme polimérico.

O uso de resistência e tangente do ângulo de defasagem, além da usual capacitância, permitiu ganhos de capacidade classificatória como demonstrado pelos gráficos de PCA, onde resultados superiores foram obtidos pela combinação de grandezas em comparação ao uso de medidas de apenas uma grandeza, ao mesmo tempo em que diminuiu a quantidade necessária de sensores. Este resultado é fundamental pois menos sensores implica em sistema mais simples e barato, e a medida de capacitância com

impedancímetro implica na medida de resistência, sendo que a tangente do ângulo de defasagem é calculada em função das anteriores. Mesmo que um impedancímetro não seja utilizado, medir resistência é eletronicamente mais simples que medir capacitância, o que motiva a busca de sistemas de classificação baseados nesta grandeza. Por outro lado, como verificado pelas análises de PCA após a inclusão do quarto conjunto de medidas, as medidas de resistência são mais suscetíveis a desvios do que as de capacitância, fator que deve ser levado em conta quando da escolha de um sistema classificatório.

O desvio verificado não possui causa ainda determinada, mas há a hipótese de crescimento bacteriano, como observado por microscopia ótica. Estudos são necessários para determinar até que ponto este crescimento biológico pode afetar a resposta elétrica do eletrodo perante o café. De qualquer modo, é sabido que bactérias são eletroativas, e um aspecto interessante é que talvez seja possível determinar crescimento bacteriano de forma bastante simples e rápida.

A medida em uma faixa de freqüências ao invés de freqüência única também foi fator primordial pois permite a determinação da freqüência ótima de operação para cada sensor, e assim selecionou-se conjuntos reduzidos e eficazes para classificação das bebidas. Acredita-se no entanto que pela engenharia dos materiais estudados e de outros seja possível talhar a freqüência de operação para reduzir o intervalo de trabalho, ou mesmo conseguir diversos sensores operando com a mesma freqüência ótima.

Demonstrou-se que diversos materiais das mais variadas naturezas químicas – poliméricos, oligoméricos e de baixo peso molecular, condutores ou não, ácidos ou básicos, das mais variadas funcionalidades (éster, álcool, amina, amida, ácido carboxílico, ácido sulfônico e ácido mineral, tiol, alcanos) – podem ser utilizados para automontagem e confecção de sensores de paladar. Dentre os materiais adequados para classificação dos cafés estão: PEDOT dopado com PSS, POEA dopada com HCl, alternantes PHMB estabilizado com HCl, ácido capríco, poli(metacrilato de sódio), bis(2-etilhexil) fosfato de hidrogênio e álcool caprílico. Isto mostra que a variedade química é

interessante quando se lida com bebidas de composição altamente complexa como o café, onde uma miríade de compostos químicos está presente em composição variável.

Como tanto o sensor contendo PMA quanto o contendo CpOH apresentaram resposta positiva para café, e levando em conta que o melhor sensor é o baseado em POEA/CA, ainda permanece aberta a questão se a funcionalidade química mais importante para classificação de cafés seria o grupo carboxílico, a cadeia lateral alquílica ou ambos.

Também não fica claro se o efeito de dopagem da POEA induzida pela BEHHP e se a presença do grupo fosfato é vantajosa devido ao não-crescimento destes filmes nas condições almejadas. Ainda assim, o sensor apresentou bom comportamento perante o café, estimulando estudos mais detalhados com este material, pois além destes dois fenômenos citados, a presença de duas cadeias alquílicas de seis carbonos pode estar sendo determinante, possibilidade aberta, novamente, pelo desempenho do sensor contendo ácido caprótico.

Indubitavelmente, os melhores sensores para café foram os de PEDOT(PSS) alternado com PHMB(HCl) e POEA(HCl) alternada com ácido caprótico. Enquanto este último já fora estudado, e o presente estudo confirme que de fato este sensor é bastante efetivo, o primeiro mostrou-se uma agradável surpresa, pois nunca PEDOT(PSS) havia sido avaliado como sensor de língua eletrônica para café, e PHMB nunca havia sido utilizado como material sensório ou para fabricação de filmes automontados. Considera-se que esta contribuição é bastante original e relevante à área.

Observou-se que ocorrem interações entre os polímeros utilizados para automontagem, notadamente PEDOT e PPY alternados com POEA. Acredita-se que o fenômeno de dopagem observado em solução ocorra também no filme, similar ao observado por Trivino-Strixino et al [112] em filmes de POMA alternados com PTAA, um politiofeno ácido solúvel em água que contém carbonila como final de cadeia lateral, grupo este que opera dopando a POMA alternada com o PTAA. Para o caso do PEDOT, seria o dopante PSS, presente em excesso, que estaria dopando a POEA. Para o PPY produzido pela Aldrich,

acredita-se que um dopante polimérico tal qual o PSS seja utilizado, e daí venha o mesmo comportamento de dopagem induzida para a POEA. Isto demonstra a versatilidade do uso de dopantes poliméricos para aplicação em automontagem, pois através do uso de poliácidos seria possível obter composições solúveis em água para diversos polímeros condutores como a PANI, e mais que isso, promover a construção de camadas alternadas entre diferentes polímeros catiônicos utilizando o dopante como agente de ligação entre as camadas, como efetivamente realizado para os filmes de PEDOT e PPY alternados com POEA.

Também foi verificado experimentalmente que o procedimento de lavagem após o uso adotado atualmente, que consiste na imersão do conjunto sensorial em água pura sob agitação magnética por 30 minutos não é suficiente para remover todo o café que se deposita sobre os eletrodos. Acredita-se que este depósito seja formado, majoritariamente, de substâncias lipídicas e graxas presentes na bebida (óleo de café), que pode ser visualmente percebida sobre a superfície do café após a preparação. Sendo essencialmente apolar, a tendência deste óleo seria depositar-se sobre o eletrodo e não sair com a lavagem simplesmente em água. O escurecimento de eletrodos utilizados por longos períodos para medidas de café parece comprovar esta suposição. Demonstrou-se que a lavagem com detergente atenua este problema, porém o efeito do detergente sobre os filmes automontados ainda não foi determinado.

5 CONCLUSÕES

Filmes dos mais diversos materiais, poliméricos, oligoméricos e de baixo peso molecular, condutores ou não, e suas combinações, podem ser crescidos por automontagem com sucesso, desde que as condições experimentais adequadas sejam utilizadas. Foi verificado que embora filmes de PANI e POEA com diversos dopantes possam ser obtidos a partir de soluções em DMAc, o crescimento destes filmes, quando ocorre, não é satisfatório neste solvente. Deste modo é imprescindível escolher adequadamente o solvente e as demais condições de crescimento para obtenção de filmes de qualidade. Ainda assim, pôde-se determinar que PANI como polímero condutor e DBSA como dopante para POEA e PANI são materiais muito promissores para fabricação de filmes automontados devido às altas taxas de crescimento apresentadas.

Sistemas de classificação eficazes podem ser determinados para café com medidas de impedimetria elétrica e técnica estatística de PCA. Conjuntos sensoriais de apenas dois ou três sensores puderam ser utilizados para fazer a classificação correta de cafés-padrão em termos de qualidade global e tipo de grão defeituoso, através da combinação de grandezas elétricas na análise estatística. Para cafés com grãos defeituosos, esta é a mais simples, rápida e barata técnica instrumental que permite a classificação deste tipo de característica.

Medidas de resistência mostraram-se mais suscetíveis a desvios do que as medidas de capacitância, o que aponta vantagem no uso para esta última para sistemas classificatórios para sensores de paladar.

Os materiais mais adequados para classificação de cafés foram PEDOT(PSS) alternado com PHMB(HCl) e POEA(HCl) alternada com ácido capróico. Materiais nunca antes testados para sensores ou para automontagem foram utilizados com sucesso, como o PHMB(HCl).

O procedimento de lavagem adotado não é totalmente eficaz, devendo ser aperfeiçoado para permitir regeneração total da resposta elétrica dos sensores.

Mais estudos são necessários para determinar a influência de parâmetros químicos do material na capacidade sensorial, e para determinar a natureza das interações que ocorrem entre os materiais depositados em cada camada dos filmes que compõem os sensores, e entre as camadas sensíveis e o café.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns tópicos relevantes para pesquisa, visualizados ao longo deste trabalho, são propostos como sugestões para trabalhos futuros:

1. Avaliação do efeito da dopagem secundária de polímeros condutores sobre a automontagem e propriedades sensoriais;
2. Avaliação do efeito de tratamentos térmicos sobre os filmes automontados e sobre as propriedades sensoriais;
3. Avaliação de outras classes de polímeros condutores quanto à resposta sensotiva para paladares básicos e cafés.
4. Aprofundamento do estudo sobre crescimento bacteriano sobre os sensores e avaliação da capacidade de detecção quantitativa de bactérias por estes materiais.
5. Avaliação de outras técnicas de agrupamento estatístico (LDA, etc) e/ou técnicas de regressão (PLS, etc) para determinação de qualidade global pela nota (0 a 10) e de grãos defeituosos pela quantidade relativa (0 a 100%).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WESSLING, B. Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conducting polymers (polyaniline). **Synthetic Metals**, v.93, p.143-154, 1998.
- [2] CHIANG, C.K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v.39, p. 1098-1101, 1977.
- [3] JOO, J. et al. Phonon-induced nonmetal-metal transition of a doped polyaniline. **Physical Review B**, v.50, p.12226-12229, 1994.
- [4] MACDIARMID, A.; G; EPSTEIN, A.J. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v.69, p.85-92, 1995.
- [5] MACDIARMID, A.G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Synthetic Metals**, v.125, p.11-22, 2002.
- [6] LECLERC, M; RANGER, M. Development of Base-Dopable Polymers. **Synthetic Metals**, v.101, p.48-51, 1999.
- [7] SCHÖN, J.H. et al. Gate-induced superconductivity in a solution-processed organic polymer film. **Nature**, v.410, p.189-192, 2001.
- [8] MUSIO, F.; FERRARA, M.C. Low frequency A.C. response of polypyrrole gas sensors. **Sensors and Actuators B**, v.41, p.97-103, 1997.
- [9] PIGOIS-LANDUREAU, E.; NICOLAU, Y.F.; DELAMAR, M. XPS study of layer-by-layer deposited polypyrrole thin films. **Synthetic Metals**, v.72, p.111-119, 1995.
- [10] JAGER, E.W.H. et al. Polypyrrole Microactuators. **Synthetic Metals**, v.102, p.1309-1310, 1999.
- [11] APETREI, C. et. al. Array of voltametric sensor for the discrimination of bitter solutions. **Sensors and actuators B**, v.103, p.145-152, 2004.
- [12] RIUL Jr., A. et. al. An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Biosensors and Bioelectronics**, v.18, p.1365-1369, 2003.
- [13] de SOUZA, J.E.G. et al. Polypyrrole Based Aroma Sensor. **Synthetic Metals**, v.102, p.1296-1299, 1999.

- [14] OHNISHI, Y.; YOSHIMOTO, S.; KATO, M. Metal pattern formation by selective electroless metallization on polypyrrole films patterned by photochemical degradation of iron(III) chloride as oxidizing agent. **Synthetic Metals**, v.144, p.265-269, 2004.
- [15] ZHENG, S. et. al. Self-assembly and Characterization of Polypyrrole and Polyallylamine Multilayers Films and Hollow Shells. **Chemistry of Materials**, v.16, p.3677-3681, 2004.
- [16] SONG, M.-K. et. al. Synthesis and characterization of soluble polypyrrole doped with alkylbenzenesulfonic acids. **Synthetic Metals**, v.141, p.315-319, 2003.
- [17] JANG, K.S. et. al. Synthesis and characterization of alcohol soluble polypyrrole. **Synthetic Metals**, v.119, p.107-108, 2001.
- [18] ZHANG, X.; MANOHAR, S. Bulk Synthesis of Polypyrrole Nanofibers by a Seeding Approach. **Journal of American Chemical Society**, v.126, p.12714-12715, 2004.
- [19] SOUZA, J.M.; PEREIRA, E.C. Luminescence of Poly(3-thiopheneacetic acid) in alcohols and aqueous solutions of poly(vinyl alcohol). **Synthetic Metals**, v.118, p.167-170, 2001.
- [20] INGANÄS, O.; ÅSBERG, D.P. PEDOT/PSS hydrogel network as 3-D enzyme electrode. **Synthetic Methals**, v.137, p.1403-1404, 2003.
- [21] CORREA, A.A. et. al. Weak ferromagnetism in Poly(3-methylthiophene)(PMTh). **Synthetic Metals**, v.121, p.1836-1837, 2001.
- [22] MORGADO, J. et al. Self-assembled ionic multilayers on the surface of a nonionic, soluble, poly(p-phenylene vinylene) and its influence on the performance of light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, v.141, p.219-223, 2004.
- [23] KUMAR, M.N. et al. Preparation and Characterization of Doped Polybenzidine. **Crystal Research Technology**, v.36, n.3, p.309-317, 2001.

-
- [24] HONG, H. et al. Electrostatically self-assembled poly(4-vinylpyridine-co-vinylpyridinium chloride)-based LED. **Thin Solid Films**, v.366, p.260-264, 2000.
- [25] IYAMA, S. et al. Peculiar change in membrane potential of taste sensor caused by umami substances. **Sensors and Actuators B**, v.91, p.191-194, 2003.
- [26] JU, M.J. et al. Discrimination of pungent-tasting substances using surface-polarity controlled sensor with indirect in situ modification. **Sensors and Actuators B**, v.89, p.150-157, 2003.
- [27] IYAMA, S. et al. Changes in electric characteristics of membranes in response to taste stimuli with increasing amount of lipids in membrane matrix of PVC and plasticizer. **Biophysical Chemistry**, v.61, p.23-27, 1996.
- [28] ARIKAWA, Y. et al. Analysis of Sake Mash Using Multichannel Taste Sensor. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v.82, n.4, p.371-376, 1996.
- [29] IMAMURA, T. et al. Monitoring of fermentation process of *miso* (soybean paste) using multichannel taste sensor. **Sensors and Actuators B**, v.37, p.179-185, 1996.
- [30] IYAMA, S.; YAHIRO, M.; TOKO, K. Measurements of soy sauce using taste sensor. **Sensors and Actuators B**, v.66, p.205-206, 2000.
- [31] LEGIN, A. et al. Tasting of beverages using an electronic tongue. **Sensors and Actuators B**, v.44, p.291-296, 1997.
- [32] D'AMICO, A.; NATALE, C.; PAOLESSE, R. Portraits of gasses and liquids by arrays of nonspecific chemical sensors: trends and perspectives. **Sensors and Actuators B**, v.68, p.324-330, 2000.
- [33] NATALE, C. et al. Electronic nose and electronic tongue integration for improved classification of clinical and food samples. **Sensors and Actuators B**, v.64, p.15-21, 2000.

-
- [34] VLASOV, Y.; LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A. Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions. **Sensors and Actuators B**, v.44, p.532-537, 1997.
- [35] LEGIN, A. et al. Cross-sensitive chemical sensors based on tetraphenylporphyrin and phthalocyanine. **Analytica Chimica Acta**, v.457, p.297–303, 2002.
- [36] HOLMIN, S. et al. Compression of electronic tongue data based on voltammetry – a comparative study. **Sensors and Actuators B**, v.76, p.455-464, 2001.
- [37] IVARSSON, P. et al. Discrimination of tea by means of a voltammetric electronic tongue and different applied waveforms. **Sensors and Actuators B**, v.76, p.449-454, 2001.
- [38] SÖDERSTRÖM, C.; WINQUIST, F.; KRANTZ-RÜLCKER, C. Recognition of six microbial species with an electronic tongue. **Sensors and Actuators B**, v.89, p.248-255, 2003.
- [39] SÖDERSTRÖM, C. et al. Use of an electronic tongue to analyze mold growth in liquid media. **International Journal of Food Microbiology**, v.83, p.253–261, 2003.
- [40] ARTURSSON, T; HOLMBERG, M. Wavelet transform of electronic tongue data. **Sensors and Actuators B**, v.87, p.379-391, 2002.
- [41] RIUL Jr, A. et al. Artificial Taste Sensor: Efficient Combination of Sensors Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex and Self-Assembled Films of an Azobenzene-Containing Polymer. **Langmuir**, v.18, p.239-245, 2002.
- [42] FERREIRA, M. et al. High-Performance Taste Sensor Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex. **Analytical Chemistry**, v.75, n.4, p.953-955, 2003.
- [43] FIRMINO, A. Desenvolvimento de materiais para aplicação em sensores gustativos de café. São Carlos, 2002. 133 p. Dissertação (Mestrado em

Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- [44] BORATO, C.E. et. al. Exploiting the Versatility of Taste Sensors Based on Impedance Spectroscopy. **Instrumentation Science and Technology**, v.32, p.21-30, 2004.
- [45] BOURGEOIS, W. et al. A chemical sensor array based system for protecting wastewater treatment plant. **Sensors and Actuators B**, v.91, p.109-116, 2003.
- [46] ULMER, H. et al. Odours and flavors identified with hybrid modular sensor array. **Sensors and Actuators B**, v.43, p.24-33, 1997.
- [47] PARDO, M. et al. Data preprocessing enhances the classification of different brands of Espresso coffe with an electronic nose. **Sensors and Actuators B**, v.69, p.397-407, 2000.
- [48] NATALE, C. et al. Application of a combined artificial olfaction and taste system to the quantification of relevant compounds in red wine. **Sensors and Actuators B**, v.64, p.342-347, 2000.
- [49] GUADARRAMA, A. et al. Array os sensors baed on conducting polymers for the quality control of the aroma of the virgin olive oil. **Sensors and Actuators B**, v.69, p.276-282, 2000.
- [50] STELLA, R. et al. Characterisation of olive oil by an electronic nose based on conducting polymer sensor. **Sensors and Actuators B**, v.63, p.1-9, 2000.
- [51] CONSTANTINE, C.A. Layer-by-Layer Self-Assembled Chitosan/ Poly(thiophene-3-acetic acid) and Organophosphorus Hydrolase Multilayers. **Journal of American Chemical Society**, v.125, p.1805-1809, 2003.
- [52] WEIß, T. et al. Self-assembled monolayers of supramolecular compounds for chemical sensors. **Sensors and Actuators B**, v.26-27, p.203-207, 1995.

- [53] KNICHEL, M. et al. Utilization of a self-assembled peptide monolayer for an impedimetric immunosensor. **Sensors and Actuators B**, v.28, p.85-94, 1995.
- [54] DAN, L. et al. Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors. **Sensors and Actuators B**, v.66, p.125-127, 2000.
- [55] KIM, H.N. et al. Characterization of Zirconium Phosphate/Polycation Thin Films Grown by Sequential Adsorption Reactions. **Chemistry of Materials**, v.9, p.1414-1421, 1997.
- [56] SATO, N. et al. Fabrication and Properties of Self-Assembled Films of Poly(thiophene) Derivatives. **Synthetic Metals**, v.101, p.132-133, 1999.
- [57] ECKLE, M.; DECHER, G. Tuning the Performance of Layer-by-Layer Assembled Organic Light Emitting Diodes by Controlling the Position of Isolating Clay Barrier Sheets. **Nano Letters**, v.1, n. 1, p.45-49, 2001.
- [58] LVOV, Y. et al. Assembly of Polyelectrolyte Molecular Films onto Plasma-Treated Glass. **Journal of Physical Chemistry**, v.97, p.12835-12841, 1993.
- [59] LVOV, Y.; ESSLER, F.; DECHER, G. Combination of Polycation/Polyanion Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Transfer for the Construction of Superlattice Films. **Journal of Physical Chemistry**, v.97, p.13773-13777, 1993.
- [60] LVOV, Y. et al. Successive Deposition of Alternate Layers of Polyelectrolytes and a Charged Virus. **Langmuir**, v.10, p.4232-4236, 1994.
- [61] SASAKI, T. et al. Layer-by-Layer Assembly of Titania Nanosheet/Polycation Composite Films. **Chemistry of Materials**, v.13, p.4661-4667, 2001.
- [62] FERREIRA, M. Layer-by-Layer Hybrid Films of Polyaniline and Vanadium Oxide. **Synthetic Metals**, v.137, p.969-970, 2003.

-
- [63] DAS, S.; PAL, A.J. Layer-by-Layer Self-Assembling of a Low Molecular Weight Organic Material by Different Electrostatic Adsorption Processes. **Langmuir**, v.18, p.458-461, 2002.
- [64] SUKHISHVILI, S.A.; GRANICK, S. Layered, Erasable, Ultrathin Polymer Films. **Journal of American Chemical Society**, v.122, p.9550-9551, 2000.
- [65] RUTHS, J. et al. Polyelectrolytes I: Polyanion/Polycation Multilayers at the Air/Monolayer/Water Interface as Elements for Quantitative Polymer Adsorption Studies and Preparation of Hetero-superlattices on Solid Surfaces. **Langmuir**, v.16, p.8871-8878, 2000.
- [66] LADAM, G. Protein adsorption onto auto-assembled polyelectrolyte films. **Biomolecular Engineering**, v.19, p.273-280, 2002.
- [67] JIANG, X.; HAMMOND, P.T. Selective Deposition in Layer-by-Layer Assembly: Functional Graft Copolymers as Molecular Templates. **Langmuir**, v.16, p.8501-8509, 2000.
- [68] PATERNO, L.G.; MATTOSO, L.H.C. Effect of pH on the preparation of self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline) and sulfonated lignin. **Polymer**, v.42 p.5239-5245, 2001.
- [69] MATTOSO, L.H.C. et al. Kinetics of adsorption of self-assembled films from doped poly(o-ethoxyaniline). **Synthetic Metals**, v.84, p.123-124, 1997.
- [70] MELLO, S.V.; PEREIRA, E.C.; OLIVEIRA Jr, O.N. Poly(3-thiophene acetic acid) – poly(o-methoxyaniline) self-assembled films. **Synthetic Metals**, v.102, p.1204, 1999.
- [71] CHEUNG, J.H.; STOCKTON, W.B.; RUBNER, M.F. Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 3. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Electrostatic Interactions. **Macromolecules**, v.30, p.2712-2716, 1997.
- [72] KIM, H.S. et al. Multifunctional layer-by-layer self-assembly of conducting polymers and magnetic nanoparticles. **Thin Solid Films**, v.419, 173-177, 2002.

-
- [73] WANG, Y. et al. Self-assembled multilayer films based on a Keggin-type polyoxometalate and polyaniline. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.264, p.176–183, 2003.
- [74] PATERNO, L. et al. Self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline) complexed with sulfonated lignin. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.23, p.257–262, 2002.
- [75] ZUCOLOTTI, V. et al. Electroactive Layer-by-Layer Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine. **Synthetic Metals**, v.137, p.945–946, 2003.
- [76] ZHANG, H. et al. Fabrication of a Covalently Attached Self-Assembly Multilayer Film Based on CdTe Nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.247, p.361–365, 2002.
- [77] NISHIWAKI, Y. et al. Fabrication of polymeric thin films by a self-assembly method. **Synthetic Metals**, v.137, p.931–932, 2003.
- [78] SHIMAZAKI, Y. et al. Preparation and Characterization of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction in Organic Solvents. **Langmuir**, v.14, p.2768-2773, 1998.
- [79] MEZZENGA, R. et al. Templating Organic Semiconductors via Self-Assembly of Polymer Colloids. **Science**, v.299, p.1872-1874, 2003.
- [80] RAM, M.K. et al. Physical insight in the in-situ self-assembled films of polypyrrole. **Polymer**, v.41, p.7499-7509, 2000.
- [81] KIM, J. et al. Novel Layer-by-layer Complexation Technique and Properties of the Fabricated Films. **Chemistry of Materials**, v.11, p.2250-2256, 1999.
- [82] RAPOSO, M; MATTOSO, L.H.C.; OLIVEIRA Jr, O.N. Adsorption isotherms of poly(o-methoxyaniline). **Thin Solid Films**, v.327-329, p.739-742, 1998.
- [83] DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v.277, p.1232-1237, 2003.
- [84] JANDT, K.D. Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces. **Surface Science**, v.491, 303-332, 2001.

-
- [85] HODGES, C.S. Measuring forces with the AFM: polymeric surfaces in liquids. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.99, p.13-75, 2002.
- [86] YANG, Y.; WANG, H.; ERIE, D.A. Quantitative characterization of biomolecular assemblies and interactions using atomic force microscopy. **Methods**, v.29, p.175-187, 2003.
- [87] PONTE, S. The 'Latte Revolution'? Regulation, Markets and Consumption in the Global Coffee Chain. **World Development**, v.30, n.7, p.1099–1122, 2002.
- [88] International Coffee Organization. **Statistics: Production**. Disponível em <<http://www.ico.org/trade/m1.htm>>. Acesso em: 23 agosto 2003.
- [89] International Coffee Organization. **Statistics: Production**. Disponível em <<http://www.ico.org/trade/po.htm>>. Acesso em: 23 agosto 2003.
- [90] OOSTERVELD, A.; VORAGEN, A.G.J.; SCHOLS, H.A. Effect of roasting on the carbohydrate composition of Coffea arabica beans. **Carbohydrate Polymers**, v.54, p.183-192, 2003.
- [91] CIRILO, M.P.G. et al. Profile and levels of bioactive amines in green and roasted coffee. **Food Chemistry**, v.82, p.397-402, 2003.
- [92] ROGERS, W.J. Changes to the content of sugars, sugar alcohols, myo-inositol, carboxylic acids and inorganic anions in developing grains from different varieties of Robusta (Coffea canephora) and Arabica (C. arabica) coffees. **Plant Science**, v.149, p.115-123, 1999.
- [93] LANCASHIRE, L.J. Jamaican Coffee - the finest in the world! **The Department of Chemistry, University of the West Indies: Lectures**. Disponível em <<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/lectures/coffee.html>>. Acessado em 6 setembro 2003.
- [94] STAUB, C. Basic Chemical Reactions Occurring in the Roasting Process. **Sweet Marias: Articles**. Disponível em <<http://www.sweetmarias.com/roast.carlstaub.html>>. Acessado em 6 setembro 2003.

- [95] POLLIEN, P. et al. Liquid–air partitioning of volatile compounds in coffee: dynamic measurements using proton-transfer-reaction mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v.228, p.69–80, 2003.
- [96] KY, C.-L. et al. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. **Food Chemistry**, v.75, p.223-230, 2001.
- [97] MARTIN, M.J. et al. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. **Talanta**, v.54, p.291-297, 2001.
- [98] CAVIN, C. et al. Cafestol and kahweol, two coffee specific diterpenes with anticarcinogenic activity. **Food and Chemical Toxicology**, v.40 p.1155 – 1163, 2002.
- [99] MAZZAFERA, P.; ROBINSON, S.P. Characterization of polyphenol oxidase in coffee. **Phytochemistry**, v.55, p.285-296, 2000.
- [100] GONZALEZ, A.G. et al. HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. **Food Chemistry**, v.73, p.93-1001, 2001.
- [101] PRETE, C.E.C. Condutividade elétrica do exsudato de grãos de café (*Coffea arabica* L.) e sua relação com a qualidade da bebida. Piracicaba, 1992. 125 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
- [102] DUARTE, R.; TRUGO, L.C. Comparision of volatile composition of raw and roasted defective coffee beans. IN: V Brazilian Meeting on Chemistry of Foods and Beverages – BMCFB, p. 57. Instituto de Química de São Carlos / USP, São Carlos. Dezembro, 2004.
- [103] ESTADO DE SÃO PAULO, Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Define Norma Técnica para fixação de identidade e qualidade de café torrado em grão e café torrado e moído. Resolução SAA-37 de 9 de novembro de 2001. **Lex**: Diário Oficial do Estado de São Paulo, v.111, n.214, 13 novembro de 2001.

-
- [104] MORALES, A.M.F. Examining the case of green coffee to illustrate the limitations of grading systems/expert tasters in sensory evaluation for quality control. **Food Quality and Preference**, v.13, p.355-367, 2002.
- [105] MATTOSO, L.H.C.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. **Synthetic Metals**, v.68, p.1-11, 1994.
- [106] ARTURSSON, T.; HOLMBERG, M. Wavelet transform of electronic tongue data. **Sensors and Actuators B**, v.87, p.379-391, 2002.
- [107] PATERNO, L.G.; MATTOSO, L.H.C. Effect of pH on the preparation of self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline) and sulfonated lignin. **Polymer**, v.42 (12), p.5239-5245, 2001.
- [108] PATERNO, L.G.; MATTOSO, L.H.C. Kinetics of adsorption of self-assembled films from doped poly(o-ethoxyaniline). **Synthetic Metals**, v.84, p.123-124, 1997.
- [109] PATERNO, L.G.; MATTOSO, L.H.C. Influence of different dopants on the adsorption, morphology, and properties of self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline). **Journal of Applied Polymer Science**, v.83, p. 1309-1316, 2002.
- [110] GHOSH, S.; INGANÄS, O. Self-assembly of a conducting polymer nanostructure by physical crosslinking: applications to conducting blends and modified electrodes. **Synthetic Metals**, v.101, p.413-416, 1999.
- [111] MARTÍN, M.A.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A.G.; VALDENEBRO, M.S.; LEÓN-CAMACHO, M. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. **Talanta**, V.54, p.291-297, 2001.
- [112] TRIVINO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E.C.; MELLO, S.V.; OLIVEIRA Jr., O.N. Self-Dopping Effect in Poly(o-methoxyaniline)/Poly(3-thiopheneacetic acid) Layer-by-Layer Films. **Langmuir**, v.20, p.3740-3745, 2004.