UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais
POSMAT

Wanessa Moreno Dias Moreira Fiumari Steluti

UTILIZAÇÃO DE UMA "*LÍNGUA ELETRÔNICA*" PARA CLASSIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE AÇÚCAR EM UMA USINA

PRESIDENTE PRUDENTE - SP
2008

Wanessa Moreno Dias Moreira Fiumari Steluti

UTILIZAÇÃO DE UMA "*LÍNGUA ELETRÔNICA*" PARA CLASSIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE AÇÚCAR EM UMA USINA

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Caracterização de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Riul Jr.

PRESIDENTE PRUDENTE - SP
2008

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP – BAURU

Steluti, Wanessa Moreno Dias Moreira Fiumari.
Utilização de uma "Língua eletrônica" para classificação de amostras de açúcar em uma Usina / Wanessa Moreno Dias Moreira Fiumari Steluti, 2008.

119 f. : il.

Orientador: Antonio Riul Junior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

Ficha catalográfica elaborada por Maria Thereza Pillon Ribeiro - CRB 3.869

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE WANESSA MORENO DIAS MOREIRA FIUMARI STELUTI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

Aos 24 dias do mês de julho do ano de 2008, às 14:00 horas, na(o) Unesp / Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR do(a) Campus de Sorocaba / Universidade Federal de Sao Carlos, Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciencias e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. MARCELO NALIN do(a) UNESP / BAURU, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder à arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de WANESSA MORENO DIAS MOREIRA FIUMARI STELUTI, intitulada "UTILIZAÇÃO DE UMA LÍNGUA ELETRÔNICA PARA CLASSIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE AÇUCAR EM UMA USINA". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: MERECIDO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR

Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO

Prof. Dr. MARCELO NALIN

Dedico esse trabalho aos meus pais Paulo Sérgio e Constantina, pelo amor incondicional e apoio total, e ao meu amor, Alessandro, que suportou minhas ausências, para realização desta conquista.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar e forças para concluir este trabalho.

Esta pesquisa não poderia ter sido realizada se não tivesse contado com a ajuda de várias pessoas. A elas, expresso então, todo o meu agradecimento e reconhecimento pelo carinho e dedicação dispensados.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, meu muito obrigada pelos seus ensinamentos e auxílio nesta etapa de construção do conhecimento.

Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Antonio Riul Jr., por suas orientações que foram verdadeiras aulas sobre o tema apresentado. Por sua dedicação, apoio, incentivo, e por acreditar em mim, “adotando-me” como sua orientanda.

Aos professores da banca examinadora, Prof. Dr. Carlos José L. Constantino e Prof. Dr. Marcelo Nalin, pelas horas dedicadas à leitura que trouxeram importantes contribuições ao trabalho.

A Usina da Barra S/A, unidade Univalem - grupo Cosan - muito obrigada por acreditar na parceria Universidade/Indústria possibilitando a realização deste trabalho. E a todos seus funcionários, obrigada pela dedicação que me ajudaram na obtenção de informações e foram imprescindíveis para esta pesquisa.

Ao professor Dr. Marcelo A.P. da Silva, do Instituto de Física de São Carlos (USP) pelas medidas de AFM.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB) da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente (UNESP), obrigada pelo conhecimento transmitido, incentivo, pelas dúvidas

sanadas, pela confiança em deixar que eu usasse os laboratórios, pela ajuda nas questões burocráticas e pelos cafezinhos...

Aos amigos que encontrei no programa e no DFQB. À Dayene, Melina, Lange, pelas horas de estudo e trabalhos realizados juntas. À Rebeca e Fernanda, pela amizade, pelo apoio nos momentos difíceis e moradia durante esse mestrado. À Priscila, Andréia, Dete e Simone, pela amizade, pelas horas de conversas. Aos "meninos", Zanfolim, Alberny, Dalton, Aguinaldo, Cleber, Makoto, Diogo, Felipes..., Pedro, a todos obrigada pelo apoio e amizade.

Agradeço aos meus familiares. Ao meu marido e companheiro Alessandro, que acreditou em mim e me apoiou com seu jeito especial, ouvindo-me nos momentos mais difíceis, suportando minhas ausências, cobrindo minha conta bancária...

Aos meus pais, Paulo Sérgio e Constantina, pela confiança, dedicação, apoio psicológico e bancário, obrigada por acreditarem em mim. À Renata e Carlos, obrigada pelos conselhos, amizade e amor. À Jaqueline e Gabriel, obrigada pelo apoio e amizade.

Aos meus grandes amigos Daniela e Marcos, Eliane e Fred, Flávia e Érikson, Nereide e Fabiano, muito obrigada pela força, horas de conversas, churrasquinhos...

Enfim, manifesto meus agradecimentos às inúmeras pessoas que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento e realização desta dissertação.

“Sempre que penso que falhei, ou que meu trabalho foi imperfeito, quando fui criticado com desprezo, e mesmo quando fui excessivamente elogiado, de forma a sentir-me envergonhado, meu grande conforto foi dizer centenas de vezes a mim mesmo que ‘trabalhei tanto e com tanto empenho quanto poderia, e nenhum homem pode fazer mais do que isso’.”

(Charles Darwin, 1876)

STELUTI, W.M.D.M.F. **Utilização de uma "*língua eletrônica*" para classificação de amostras de açúcar em uma usina**. 2008. 119 folhas. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Presidente Prudente, 2008.

RESUMO

Utilizamos uma "*língua eletrônica*" a base de filmes ultrafinos de diferentes materiais, e medidas de espectroscopia de impedância, para analisar amostras de açúcar fornecidas pela Usina da Barra S/A, unidade UNIVALEM de Valparaíso (SP). As características do açúcar na usina são geralmente determinadas pela cor ICUMSA (*International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*) e teor de sacarose medido por luz polarizada. Nossa proposta é verificar se a "*língua eletrônica*" serve como ferramenta auxiliar na avaliação dos diferentes tipos de açúcar, e também açúcares similares, mas com diferentes cores IMCUSA. Ressaltamos que o fato do açúcar ser uma substância não eletrolítica dificulta grandemente esse tipo de avaliação em dispositivos semelhantes que usam outras técnicas de medidas, como potenciometria ou voltametria cíclica. Entretanto, as amostras na concentração 1mM (abaixo do limite de sensibilidade biológico = 10mM para o paladar doce) foram facilmente identificadas, conseguimos melhorar consideravelmente a resposta das medidas de impedância elétrica corrigindo o pH = 7 de todas as amostras. Verificamos através da técnica de Espectroscopia de Espalhamento Raman possíveis interações entre o filme e as soluções analisadas, obtendo resultados satisfatórios.

Palavras-chave: Língua eletrônica. Filmes ultrafinos. Açúcar.

ABSTRACT

An electronic tongue system based on ultra-thin films of different materials and impedance spectroscopy measurements was used in the assessment of sugar samples from Usina da Barra S/A, Univalem branch at Valparaíso (SP). Sugar characteristics in the plant station are generally made by ICUMSA (*International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*) colour and sucrose content, measured by polarized light. We intend to check if the electronic tongue serves as an auxiliary tool in the evaluation of different samples and also sugars having similar ICUMSA colours. It is worth mentioning that sugar is a non-electrolyte substance, being quite difficult to be detected in similar devices using other techniques, such as potentiometry and cyclic voltammetry. However, samples at 1 mM (below the human threshold = 10mM for sweetnes) were easily distinguished. We could improve considerably the correlation of the samples at pH = 7. In addition, through raman spectroscopy we check possible interactions between films and analytes, with satisfactory results.

Key-words: Electronic tongue. Ultra-thin films. Sugar.

SUMÁRIO

RESUMO 7

ABSTRACT 8

LISTA DE FIGURAS 12

LISTA DE TABELAS 15

PREÂMBULO 16

1 – INTRODUÇÃO 18

1.1 – Origem e história do açúcar 18

1.2 – Princípios básicos do processo de produção de açúcar 24

1.3 – Tipos de Açúcares produzidos pela usina UNIVALEM 29

1.4 – Pontos que influenciam a coloração do açúcar 30

2 – O QUE É UMA LÍNGUA ELETRÔNICA? 32

2.1 – Revisão bibliográfica sobre "*línguas eletrônicas*" 35

2.2 – Medidas realizadas neste trabalho 39

3 – MÉTODOS 41

3.1 – Técnicas de fabricação de filmes ultrafinos 41

3.1.1 – Filmes automontados (LbL) 41

3.1.2 – Filmes de Langmuir-Blodgett (LB) 43

3.2 – Medidas elétricas 47

3.2.1 – Espectroscopia de impedância elétrica 47

3.2.2 – Sistema de língua eletrônica 48

3.3 – Espectroscopias 49

3.3.1 – Espectroscopia de absorção UV-vis 49

3.3.2 – Espectroscopia de espalhamento Raman 50

3.4 – Microscopias 51

3.4.1 – Microscopia óptica 51

3.4.2 – Microscopia de força atômica 52

3.5 – O método estatístico da análise de componentes principais (PCA) 54

3.6 – Fabricação do dispositivo 55

3.7 – Análise térmica 55

3.7.1 – Termogravimetria (TG) 56

3.7.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 59

4 – MATERIAIS 62

4.1 – Quitosana 62

4.2 – Ftalocianina de cobre 63

4.3 – Pedot 64

4.4 – Polipirrol 65

5 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 66

5.1 – Preparo das soluções 66

5.1.1 – Quitosana 66

5.1.2 – Ftalocianina de cobre 67

5.1.3 – Pedot 68

5.1.4 – Polipirrol 68

5.1.5 – Açúcares 69

6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES 71

6.1 – Crescimento dos filmes 71

6.1.1 – Quitosana 71

6.1.2 – Ftalocianina de cobre 73

6.1.3 – Pedot 75

6.1.4 – Polipirrol 77

6.2 – Medida espectroscopia de espalhamento Raman 79

6.3 – Estudo dos sensores utilizados 83

6.4 – Microscopia de força atômica e microscopia óptica 85

6.5 – Reprodutibilidade dos sensores 88

6.6 – Análise térmica 91

6.6.1 – DSC 91

6.6.2 – TG e DTG 92

6.7 – Medidas impedância elétrica 94

6.7.1 – Comparando dois conjuntos de sensores 104

7 – CONCLUSÃO 108

8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 110

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do açúcar. ($C_{12}H_{22}O_{11}$)..... 30

Figura 2 – Esquema do processo de fabricação dos filmes LbL..... 41

Figura 3 – Fotografia do braço mecânico utilizado para a deposição dos filmes LbL..... 43

Figura 4 – Representação esquemática de uma cuba de Langmuir..... 44

Figura 5 – Gráfico representativo das fases de um filme de Langmuir de ácido esteárico..... 45

Figura 6 – Fotografia da Cuba KSV 2000..... 46

Figura 7 – Fotografia do analisador de impedância Solartron..... 47

Figura 8 – Fotografia do aparelho e dois conjuntos de "línguas eletrônicas" para análise de diferentes substâncias..... 49

Figura 9 – Fotografia do espectrofotômetro..... 50

Figura 10 – Fotografia do aparelho de espectroscopia Raman..... 51

Figura 11 – (a) Esquema de instrumentação para microscopia de força atômica. (b) Fotografia do aparelho de AFM..... 54

Figura 12 – Fotografia de dois eletrodos interdigitados..... 55

Figura 13 – Fotografia do analisador termogravimétrico NETZSCH 209..... 58

Figura 14 – Fotografia do aparelho de DSC..... 61

Figura 15 – Estrutura molecular da quitosana..... 62

Figura 16 – Estrutura molecular da ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc)..... 64

Figura 17 – Estrutura molecular do Pedot..... 65

Figura 18 – Estrutura molecular do Polipirrol..... 65

Figura 19 – Espectros de UV-vis do filme de Quitosana..... 72

Figura 20 – (a) Relação entre o número de bicamadas depositadas com a absorbância em 230nm no filme LbL de quitosana/PSS. (b) Gráfico do processo das lavagens do filme LbL de quitosana/PSS contendo

cinco bicamadas..... 73

Figura 21 – Espectros de UV-vis do filme de ftalocianina de cobre..... 74

Figura 22 – (a) Relação entre o número de bicamadas depositadas com a absorbância em 620nm no filme LbL de Ftalocianina/PAH. (b) Gráfico do processo das lavagens do filme LbL de Ftalocianina /PAH contendo cinco bicamadas..... 75

Figura 23 – Espectros de UV-vis do filme LbL de Pedot..... 76

Figura 24 – (a) Relação entre o número de bicamadas depositadas com a absorbância em 225nm no filme LbL de Pedot/PAH. (b) Gráfico do processo das lavagens do filme LbL de Pedot/PAH contendo cinco bicamadas..... 77

Figura 25 – Espectros de UV-vis do filme LbL de polipirrol..... 78

Figura 26 – (a) Relação entre o número de bicamadas depositadas com a absorbância em 237nm no filme LbL de Ppy/PAH. (b) Gráfico do processo das lavagens do filme LbL de Ppy/PAH contendo cinco bicamadas..... 78

Figura 27 – Espectros de espalhamento Raman do filme de ftalocianina tetrasulfonada de cobre puro, submerso na água e em três soluções de açúcar..... 80

Figura 28 – Espectros de espalhamento Raman do filme de Pedot/PAH puro, submerso na água, e submerso em três soluções de açúcar..... 81

Figura 29 – Espectros de espalhamento Raman do filme de Ppy(LB) em ar, submerso na água, e em três soluções de açúcar..... 82

Figura 30 – Curvas de impedância dos eletrodos interdigitados antes e após a deposição dos filmes..... 84

Figura 31 – Micrografias AFM (esquerda) obtidas em uma área de 100 μm^2, e correspondentes imagens ópticas com aumento de 200 vezes (direita)..... 87

Figura 32 – Gráficos da reprodutibilidade dos sensores..... 89

Figura 33 – DSC dos três tipos de açúcares e da sacarose comercial..... 92

Figura 34 – TG e DTG das seguintes amostras: (a) sacarose comercial, (b) açúcar orgânico, (c) açúcar VVHP, (d) açúcar VHP..... 93

Figura 35 – Amostras da Tabela 4, (a) sem correção de pH, (b) com pH = 7..... 95

Figura 36 – Amostras da Tabela 5, em pH = 7..... 96

Figura 37 – Amostras da Tabela 6, com pH = 7..... 97

Figura 38 – Amostras da tabela 7, com pH = 7..... 98

Figura 39 – Amostras da Tabela 8, com pH = 7..... 99

Figura 40 – Amostras da Tabela 9, com todos os sensores..... 101

Figura 41 – Amostras da Tabela 9, sem o sensor do filme de quitosana..... 101

Figura 42 – Amostras da Tabela 9, sem o sensor do filme de ftalocianina tetrasulfonada de cobre..... 102

Figura 43 – Amostras da Tabela 9, sem o sensor do filme de Pedot..... 102

Figura 44 – Amostras da Tabela 9, sem o sensor do filme de Ppy(LbL)..... 103

Figura 45 – Amostras da Tabela 9, sem o sensor do filme de Ppy(LB)..... 103

Figura 46 – PCA dos dois conjuntos: (a) novos, (b) usados..... 105

Figura 47 – PCAs comparativos, (a) sensores novos com as soluções de açúcar em água destilada; (b) sensores usados com as soluções de açúcar em água destilada; (c) sensores novos com as soluções de açúcar em água de torneira e (d) sensores usados com as soluções de açúcar em água de torneira..... 106

Figura 48 – PCAs da mesma cor e tipo de açúcar fabricado em dias distintos na água destilada (a) Sensores novos; (b) Sensores usados..... 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Transições relacionadas aos processos físicos e químicos que ocorrem durante o aquecimento..... 60

Tabela 2: Relação de rugosidade e espessura dos filmes ultrafinos utilizados... 88

Tabela 3: Valores da média aritmética, do desvio padrão e da variação da capacitância para mais ou menos..... 90

Tabela 4: Tipos de açúcares fornecidos pela Univalem..... 94

Tabela 5: Características do açúcar orgânico produzido na Univalem..... 96

Tabela 6: Características do açúcar VVHP produzido na Univalem..... 97

Tabela 7: Características do açúcar VHP produzido na usina Univalem..... 98

Tabela 8: Características do açúcar VVHP com mesma coloração, fabricado em dias distintos na usina Univalem..... 99

Tabela 9: Características do açúcar VVHP, fabricado na usina Univalem..... 100

PREÂMBULO

A grande motivação para realização desta dissertação foi a possibilidade de iniciar um estudo aplicável industrialmente, através do qual surgiu a parceria com a Usina da Barra, unidade Univalem no município de Valparaiso (SP), um dos maiores produtores de açúcar e álcool no país.

Com o crescimento do setor sucroalcooleiro, há demanda por técnicas complementares às análises laboratoriais como ferramentas auxiliares para uma análise rápida dos produtos fabricados nas usinas de cana de açúcar (SILVA, 1987). Nesse sentido, demos início ao estudo com uma "*língua eletrônica*" à base de filmes ultrafinos de diferentes materiais utilizando medidas de espectroscopia de impedância para a análise de amostras de açúcar fornecida pela Usina da Barra S/A, unidade Univalem.

No capítulo 1, introdutório, apresentamos uma descrição da origem do açúcar bem como os princípios básicos do seu processamento industrial, pontos que influenciam sua cor e os tipos de açúcar fabricados pela usina Univalem.

No capítulo 2, apresentamos uma breve introdução do que é a língua eletrônica, as publicações mais recentes sobre o assunto e uma descrição breve de como será o desenvolvimento do presente trabalho.

No capítulo 3, apresentamos o embasamento teórico dessa pesquisa. Os conceitos das técnicas de automontagem e Langmuir Blodgett de fabricação dos filmes ultrafinos; descrevemos também as medidas elétricas incluindo a espectroscopia de impedância elétrica, o funcionamento do sistema da língua eletrônica, a espectroscopia de absorção UV-vis e a espectroscopia de espalhamento Raman.

Ainda no terceiro capítulo trabalhamos os conceitos de microscopia óptica, microscopia de força atômica, o método estatístico análise da principal componente e analises térmicas que envolvem: termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

No capítulo 4, são apresentadas as características dos materiais utilizados no recobrimento dos sensores.

No capítulo 5, apresentamos os procedimentos experimentais envolvendo a preparação de cada solução para deposição dos filmes e a preparação das soluções do açúcar utilizado nas medidas elétricas.

No capítulo 6, são fornecidos os resultados e discussões da avaliação do crescimento dos filmes, bem como as análises realizadas nos filmes pelas espectroscopias e microscopias, as análises térmicas dos açúcares e as medidas de impedância elétrica, comparando também os resultados com dois conjuntos de sensores.

No capítulo 7, é apresentada a conclusão deste trabalho.

Para finalizar, no capítulo 8 dessa dissertação, sugestões para futuros trabalhos.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Origem e história do açúcar

O primeiro contato com a planta (cana de açúcar) que seria associada intimamente com a essência da doçura foi na Nova Guiné, Oceania. Posteriormente, a cultura da cana foi levada para a região do Golfo de Bengala, na Índia (SEGATO, et al, 2006), começando a ser cultivada pelos árabes e depois introduzida no Egito, Chipre e Sicília, chegando na Espanha no século X. Credita-se aos egípcios, que tinham bons conhecimentos em química, o desenvolvimento do processo de clarificação do caldo da cana pelo uso de cinzas e compostos de origem vegetal e animal, além do desenvolvimento dos métodos de cozimento que resultavam em um açúcar de alta qualidade para a época, que era consumido exclusivamente por reis e nobres na Europa.

No início do século XIV, graças à escassez e importância como fonte de energia para o organismo, o comércio do açúcar era prerrogativa dos médicos que forneciam essa substância em grãos para a recuperação ou alívio dos moribundos. Nessa época, há registros de comercialização ou troca de açúcar por quantias que hoje seriam equivalentes a aproximadamente R$ 200,00 por quilograma, o que mostra como o açúcar era valorizado, quando comparado ao preço de hoje, que gira em torno de R$ 1,00 por quilograma (MACHADO, 2003; LEITEMPERGHER, 2008).

Nesse mesmo período, Portugal era um pequeno reino da Península Ibérica que se aventurou aos descobrimentos, sendo motivado pelo lucro do comércio das especiarias. Naquela época era praticamente impossível transportar mercadorias por vias terrestres, pois não havia estradas nem veículos adequados. Adicionalmente, os senhores feudais cobravam pesados tributos pela passagem por suas terras ou

incentivavam abertamente o saque de mercadorias. Desta maneira, todo o comércio se efetuava por via marítima, em uma rota que se originava no Mediterrâneo passando pelo Estreito de Gibraltar devido ao bom relacionamento dos reis portugueses com os comerciantes e financistas que, em outras partes, não eram bem vistos por sua obsessão pelos lucros. Essa preocupação comercial também estimulou a introdução da cana de açúcar na Ilha da Madeira, que se tornou laboratório do modelo de cultura de cana e de produção de açúcar, que mais tarde se expandiria com a descoberta do Novo Mundo, as Américas (MACHADO, 2003).

Ao chegarem ao Brasil em 1500, os portugueses encontraram uma exuberante terra, mas voltavam suas atenções à Índia e à rentável comercialização de seus artigos e especiarias. Trinta anos depois, ao perceberem as novas terras ameaçadas pelas invasões cada vez mais freqüentes de ingleses e franceses é que os portugueses finalmente decidiram tomar posse efetiva do Brasil.

Em 1532 Martim Affonso de Souza trouxe a primeira muda de cana ao Brasil e iniciou seu cultivo na Capitania de São Vicente, onde foi construído o primeiro engenho de açúcar, mas foi efetivamente no Nordeste do Brasil, principalmente nas Capitanias de Pernambuco e da Bahia, que os engenhos de açúcar se multiplicaram. Após um início repleto de dificuldades e tentativas frustradas a produção de açúcar prosperou e, passados menos de cinqüenta anos, o Brasil já detinha o monopólio mundial da produção. Isso assegurava a Portugal, e aos holandeses responsáveis pela comercialização, uma elevada lucratividade na venda crescente de açúcar para a Europa, que se enriquecia também pelo ouro e prata oriundos do Novo Mundo. Com isso, as regiões produtoras no nordeste brasileiro se beneficiaram e cidades como Salvador e Olinda rapidamente prosperaram (MACHADO, 2003).

A descoberta do ouro no final do século XVII nas Minas Gerais retirou do açúcar o primeiro lugar na geração de riquezas, cuja produção se retraiu até o final do século XIX. Mesmo assim, considera-se que no período do Brasil Império (1500 - 1822) a renda obtida pelo comércio do açúcar tenha atingido quase duas vezes a do ouro e cinco vezes a de todos outros produtos agrícolas juntos, tais como café, algodão, madeiras, etc (MACHADO, 2003).

No início do século XIX os ingleses promoveram um bloqueio continental contra os franceses, impedindo que eles recebessem o açúcar de suas colônias ou de outros lugares além mar. Nessa ocasião, Napoleão incentivou a produção de açúcar a partir da beterraba, graças à técnica desenvolvida por Andrés Marggraf em 1747. Consequentemente, a Europa passou a não depender mais da importação de açúcar de cana de outros continentes. Por outro lado, com a revolução industrial, o uso do motor a vapor acionando as moendas construídas em aço (John Stewart, 1770), a evaporação múltiplo efeito (Norbert Rillieux, 1846), o cozedor a vácuo (Charles Howard, 1812) e as centrífugas para separação do açúcar (Penzoldt, 1837), possibilitaram às novas indústrias, tanto de beterraba, como de cana, um novo patamar tecnológico. Isso diminuiu sobremaneira a competitividade dos engenhos de açúcar de cana tradicionais baseados em moendas de madeira movidas por animais ou rodas d'água, tachos de cozimento abertos, aquecidos a fogo direto e purga de méis por gravidade (MACHADO, 2003).

Em 1857, o imperador D.Pedro II elaborou um programa de modernização da produção de açúcar no Brasil, baseado em um novo conceito produtivo. Surgiram os Engenhos Centrais, que deveriam somente moer a cana e processar o açúcar, ficando o cultivo de cana exclusivamente por conta dos fornecedores. Nessa época, Cuba liderava a produção mundial de açúcar de cana (25 % do total). Em 1874, o

Brasil contribuía com apenas 5 % de um total de 2.640.000 toneladas de açúcar (MACHADO, 2003; SEGATO, et al, 2006).

Foram aprovados 87 Engenhos Centrais, mas apenas 12 projetos efetivamente implantados. A grande maioria não teve sucesso em função do desconhecimento operacional dos novos equipamentos, da falta de interesse dos fornecedores, que preferiam produzir aguardente ou mesmo açúcar pelos velhos métodos, além de um custo excessivo representado pela aquisição de lenha para as caldeiras. Esses fatores contribuíram decisivamente para o fracasso do modelo proposto para os Engenhos Centrais.

Apenas os engenhos que tinham cana própria e independiam de fornecedores é que prosperaram. A essas unidades somaram-se outras, de iniciativa privada, tanto no Nordeste, que concentrava o grosso da produção brasileira, como em São Paulo, sendo denominadas de “Usinas de Açúcar”. Mesmo com essas novas usinas em operação, não foi possível fazer frente à expansão do açúcar de beterraba que, por volta de 1900, ultrapassava mais de 50 % da produção mundial (MACHADO, 2003).

Em 1914, a eclosão da I Guerra Mundial provocou a devastação da indústria de açúcar européia, principalmente no norte da França. Esse fato provocou um aumento do preço do açúcar no mercado mundial e incentivou a construção de novas usinas no Brasil, notadamente em São Paulo, onde muitos fazendeiros de café desejavam diversificar seu perfil de produção.

No final do século XIX o Brasil era responsável por 70 % da produção mundial de café, e após a abolição da escravatura, o governo brasileiro incentivou a vinda de imigrantes europeus com a finalidade de suprir a mão de obra necessária nas fazendas de café, que na época já se concentravam no interior paulista. Esses

imigrantes foram com o passar do tempo, adquirindo glebas de terra permitindo o desenvolvimento de suas próprias atividades agrícolas. Grande parte deles optou pela produção de aguardente a partir da cana de açúcar, pois era um produto de fácil comércio e de boa rentabilidade (MACHADO, 2003).

Inicia-se, então, a construção de inúmeros engenhos nas regiões de Piracicaba e Ribeirão Preto, que hoje são grandes regiões produtoras e fornecedoras de serviços e equipamentos do setor sucroalcooleiro. A região de Piracicaba foi a primeira a se desenvolver, sendo que no início do século XX já era o maior centro produtor de açúcar de São Paulo.

A partir de 1910, impulsionados pelo crescimento da economia paulista, os engenhos de aguardente foram rapidamente se transformando em usinas de açúcar, dando origem aos grupos produtores mais tradicionais do estado na atualidade. Foi nessa época que Pedro Morganti, juntamente com os irmãos Carbone e outros pequenos refinadores de açúcar, formaram a Companhia União dos Refinadores, uma das primeiras refinarias de grande porte do Brasil. Em 1920, os irmãos Mário e Armando Dedini tomaram uma iniciativa que se tornaria fundamental para o desenvolvimento do setor sucroalcooleiro brasileiro. Eles fundaram em Piracicaba uma oficina mecânica, que logo depois se transformaria na primeira fábrica de equipamentos para a produção de açúcar no Brasil, a Dedini.

A expansão da produção de açúcar também ocorria no nordeste, principalmente nos estados de Pernambuco e Alagoas. As usinas nordestinas eram responsáveis por toda a exportação brasileira e ainda complementavam a demanda dos estados do sul, cuja produção ainda não era suficiente para atender o consumo.

A produção do nordeste e a rápida expansão das usinas paulistas acenavam para um risco eminente, a superprodução. Com o intuito de controlar a produção, foi

criado em 1933, durante o governo Getúlio Vargas, o Instituto do Açúcar e Álcool (IAA). O mecanismo de controle adotado pelo IAA foi o regime de cotas, que atribuía a cada usina brasileira uma determinada quantidade de cana a ser moída e sua respectiva produção de álcool e açúcar.

Em função da II Guerra Mundial, as usinas paulistas reivindicaram o aumento da produção para que não houvesse o desabastecimento dos estados do sul. A solicitação foi aceita e as usinas paulistas nos dez anos subseqüentes aumentaram em um sêxtuplo sua produção (início da década de 50), acabando com a hegemonia produtiva da região nordeste.

Foi nesse período que surgiram em São Paulo as usinas que até hoje constituem parte das maiores unidades produtoras brasileiras e estão entre as maiores do mundo como a Usina da Barra, São Martinho e Santa Elisa, entre outras. Esse foi apenas um episódio das disputas sobre o aumento de cotas de produção que marcou todo o período de existência do IAA, até sua extinção em 1990.

As constantes alterações na cotação do açúcar no mercado internacional e a obsolescência que já se fazia sentir em usinas que haviam sido montadas e mantidas quase que nos mesmos padrões do início do século XX, forçaram a uma mudança de atitude para a manutenção da rentabilidade. Nesse sentido, em 1959 foi formada uma cooperativa com mais de uma centena de produtores paulistas, a Cooperativa Privada dos Produtores de Cana de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo (COPERSUCAR), com a finalidade de defesa dos preços de comercialização e, também, buscar novas tecnologias para o setor.

A indústria açucareira de países como a Austrália e a África do Sul representavam o modelo de modernidade que as usinas brasileiras desejavam, e foi principalmente da África do Sul que vieram novidades como a moenda de quatro

rolos com alimentação forçada por uma calha conhecida como Donnelly, e o desfibrador, entre outras (MACHADO, 2003). Essa breve introdução histórica traz à tona a importância do açúcar na economia do país e mundial através dos séculos que cortam a humanidade.

1.2 – Princípios básicos do processo de produção de açúcar

O processo de produção da cana de açúcar convencional é relativamente simples e seu manejo exige um planejamento que tem início na escolha da melhor variedade de cana, conforme o tipo de solo, tratos culturais da cana planta e cana soca, controle de pragas, condições do clima, maturação através de adubos químicos e outros produtos antes e durante a colheita, época do corte, queima ou não, e transporte, entre outros.

O tempo ideal da cana queimada na lavoura para chegar à usina e iniciar o processo de moagem é de 48h, pois cada corte feito na cana se torna uma porta para o início de infecções que agem diretamente na sacarose, diminuindo a capacidade de formação do cristal de açúcar. Canas que passam de 100h para iniciar a moagem têm grande perda de produção e necessidade do acréscimo de antibióticos no caldo para combater a alta infecção, além da utilização de um produto químico no processo de cozimento, denominado lubrificante de massa, que tem a função de eliminar o excesso de goma produzido pelo tempo maior decorrente do corte, e também de cana não madura, isto é, cortada antes de um ano de crescimento, além da cana bizada, que é a cana deixada de uma safra para a outra (MOREIRA, 2007).

Ao chegar à usina, a cana passa primeiramente pela balança, onde é realizada a pesagem e uma sonda retira amostras de cana aleatoriamente do caminhão para o controle de matéria prima na indústria e pagamento dos fornecedores. A cana é descarregada nos hillos diretamente na mesa alimentadora e só é lavada quando vem da lavoura com muita terra, isto é, peso superior a 7kg de terra por tonelada de cana, para evitar o desgaste das moendas, tubulações, bombas e caldeiras em geral. Segue para o picador, desfibrador e eletro-imã, que facilitam o processo de esmagamento e a extração do caldo. O processo de extração do caldo é feito por esmagamento nas moendas, através de um conjunto de rolos esmagadores que extraem 98% do caldo contido nas fibras da cana de açúcar. Esta eficiência é possível desde que os equipamentos estejam muito bem regulados. Todo caldo de cana, após a moagem, passa por um conjunto de peneiras que extraem palhas, bagacilhos e parte das impurezas grossas. O caldo utilizado para a fabricação do açúcar é obtido das duas primeiras moendas, que equivale a 70% de todo o caldo contido na cana. Esta matéria prima não passa pelo processo de embebição composto, que é utilizado para lavagem da fibra e remoção da sacarose contida na cana; esse segue para a fabricação de álcool, e o bagaço é encaminhado por esteiras rolantes até as caldeiras que alimentam toda a indústria com a geração de vapor de alta pressão de 21kg/cm^2 a uma temperatura de 330ºC, sendo uma parte convertida em energia elétrica através do turbo gerador, e a outra segue para o processo da moagem (MOREIRA, 2007).

O caldo das duas primeiras moendas é enviado para o tratamento onde recebe o leite da cal para correção de pH, próximo de 6,5 a 7,0 e controlado automaticamente por um pHmetro que dosa o volume necessário deste leite da cal, ajudando também no controle de possíveis infecções e atender ao controle de

normalização. Após este processo, o caldo é enviado para um conjunto de aquecedores (trocadores de calor) que operam a 105ºC. O caldo aquecido é enviado para o balão flash onde ocorre a quebra das moléculas de ar contidas no caldo e no bagacilho, recebendo posteriormente a adição do polímero MAGNAFLOC LT30 para auxiliar na decantação das impurezas. É enviado aos clarificadores, de onde sai limpo e claro, com tonalidade levemente amarelada e totalmente transparente à luz (sem turbidez). O caldo turvo que sai da parte inferior do clarificador é enviado para os filtros prensa e rotativo contínuo a vácuo, onde recebe outro polímero, FLONEX 9076SI, que ajuda na concentração do lodo. Após a filtragem o caldo segue para a produção de álcool e a torta de filtro é utilizada como adubo (MOREIRA, 2007).

A concentração do caldo clarificado a ponto de xarope é conseguida por evaporação da água. Um conjunto de trocadores de calor, denominados de evaporadores de múltiplos efeitos, executa a tarefa de concentração de caldo que no início da moagem estava com 17 de Brix, elevando este ponto entre 60 a 65 Brix. O xarope com esta concentração é enviado para um reservatório de xarope e descansa por algum tempo, processo realizado para que eventuais impurezas se depositem no fundo do reservatório. O xarope é bombeado para o flotador de xarope, onde recebe um tratamento de injeção de micropartículas de ar para eliminar partículas restantes de substâncias em suspensão, as quais por processo de flotagem são eliminadas. Posteriormente, é bombeado para um filtro prensa de xarope, e deste para um tanque pulmão de onde segue para os cozedores através da alimentação automática a vácuo, elevando a qualidade do açúcar a ser produzido.

O mel A, rico em sacarose, é inserido dentro do segundo cozedor que serve para a produção dos micro-cristais de açúcar. Quando atinge um ponto de

concentração ideal recebe a semente, uma mistura de açúcar com álcool anidro na proporção de 2L de álcool para 1L de açúcar peneirado. A partir daí, passa-se a desenvolver os cristais de açúcar pela alimentação de mel A, formando a massa B. Dá se um corte, isso é, divide-se a massa B para outro cozedor e continua a alimentação com mel A em ambos para aumentar os microcristais, mantendo a mesma granulometria, sendo transferida para os cristalizadores 1 e 2, chamado de magma fino, e centrifugada, separando os cristais de açúcar ainda pequenos do mel B. Uma parte dos cristais é diluída, voltando para o xarope, e a outra vai para a sementeira B, chamada de magma B. Para a formação da massa A que se transforma no açúcar cristal comercial alimenta-se o magma B com xarope nos cozedores 3, 4 e 5, fazendo com que aumente ainda mais o tamanho dos cristais, até 0,8 ou 0,9 mm, que é o padrão médio adotado no Brasil. A massa de açúcar, já pronta é enviada para os cristalizadores 6, 7, 8 e 9 de onde segue para as centrífugas de massa A (MOREIRA, 2007).

No processo de centrifugação por batelada ocorre a separação dos cristais de açúcar contidos na massa A, sendo que o mel A é utilizado para o crescimento da semente e o restante na fabricação do álcool. Os cristais, já separados pela centrifugação, contêm uma umidade relativa alta devido à sua temperatura, e através de transportadores é levado ao secador. O secador é um equipamento cilíndrico que trabalha com rotação em sentido horário, com arestas em sentido espiral na parte interna. Um fluxo de ar quente filtrado em contra corrente através de um exaustor retira a umidade e o pó-de-açúcar. Ao sair do secador o açúcar já contém toda garantia da qualidade para consumo, estando no ponto ideal de armazenagem. As temperaturas nos equipamentos são constantemente vigiadas e

controladas para não haver queima dos grãos de açúcar no estoque, conforme informações do laboratório industrial de qualidade.

Após a secagem, o açúcar pode ser armazenado de diversas maneiras. O açúcar orgânico é envasado em "*big-bag*" de 1.250kg, utilizando-se uma balança mecânica automática ou eletrônica para o controle físico (aferida pelo INPM-inmetro). Os açúcares VHP e VVHP são estocados a granel ou "*big-bag*" de 1.250kg. Os "*big-bags*" são lacrados com braçadeira de nilon e encaminhados para armazenagem. O açúcar, depois de produzido, tem um controle tecnológico de classificação por qualidade, cor, etc. Este controle é feito pelo laboratório industrial, que classifica a qualidade e tipo do produto (MOREIRA, 2007).

O açúcar orgânico é diferenciado do açúcar convencional em diversos pontos, a começar pelo plantio da cana, em que a terra deverá ter 4 anos sem uso de qualquer tipo de agrotóxico, e deverá ser inspecionada pelo Instituto Bio Dinâmico (IBD) que certifica a produção do açúcar orgânico. No plantio da cana, utiliza-se um adubo composto, produzido na própria usina, e o combate às pragas é realizado biologicamente. Quando se inicia a produção, tomam-se as seguintes providências: (i) o transporte da cana é feito em caminhões lavados e identificados para esse serviço, (ii) lava-se com água quente e hidrojateamento o barracão de cana, mesas alimentadoras, picadores, desfibradores, esteiras, moendas, tubulações, bombas, tanques, clarificadores, pré-evaporadores, evaporadores, cozedores, cristalizadores, centrífugas, bica de jogo, elevadores de canecas e secadores. Na moagem da cana orgânica não são utilizados produtos químicos que não sejam aprovados pelo IBD, valendo o mesmo na decantação e cristalização do produto. Após a saída do açúcar orgânico dos secadores, passa-se por eletro-ímã, peneiras vibratórias com tela de abertura de 1.2mm^2, elevador de caneca, esteira transportadora branca e eletro-ímã

auto-limpante, caindo em uma moega, caixa com formato de corpo cilíndrico e fundo funil, para ser envasado em "*big-bag*", onde é lacrado e identificado por etiqueta que contém tipo de açúcar, cor, data de produção e lote (MOREIRA, 2007).

1.3 – Tipos de açúcares produzidos pela usina UNIVALEM

A UNIVALEM produz atualmente três linhas de açúcares: VHP (do inglês *"very high polarization"*), VVHP (do inglês "*very very high polarization"*) e orgânico. As amostras são geralmente analisadas na usina pelo teor de sacarose, medido pela intensidade de luz polarizada (Pol), e cor ICUMSA (do inglês "*International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis"*), que envolvem a porcentagem de Brix e medida da transmitância (trans) das soluções analisadas em 420nm.

A diferença entre VHP e VVHP ocorre na Pol, que varia de 99,0 a 99,4 para o VHP, e de 99,5 a 99,9 para o VVHP, além da cor ICUMSA, de 800 a 1500 para o VHP, e de 400 a 800 para o VVHP. Já o açúcar orgânico pode ser encontrado nas versões *Extra Light* e *Golden Light*, e se diferenciam com Pol maior ou igual a 99,5 para o *Extra light*, e de 99,2 a 99,5 para o *Golden Light* e pela cor ICUMSA, menor que 500 para o *Extra Light*, e entre 650 a 850, para o *Golden Light*. Seu processamento segue princípios internacionais da agricultura orgânica, sem nenhum aditivo químico tanto na fase agrícola como na fase industrial, e todos os fertilizantes químicos são substituídos por um sistema integrado de nutrição orgânica para proteger o solo e melhorar suas características físicas e químicas. É anualmente certificado pelo IBD e possui granulação uniforme. A Cor ICUMSA das amostras de açúcar VHP, VVHP e Orgânico é um cálculo matemático que envolve o Brix (porcentagem peso/peso dos sólidos solúveis contidos em uma solução pura de sacarose) utilizando um refratômetro

da marca Acatec, modelo RDA 8600, transmitância a 420nm de soluções analisadas na própria usina, utilizando um espectrofotômetro convencional da marca HACH, modelo DR 4000 V, e Pol utilizando um sacarímetro da marca Acatec, modelo DAS 2500. Na Figura 1 apresentamos a estrutura molecular do açúcar.

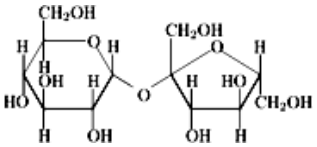


Figura 1 – Estrutura molecular do açúcar. ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

O cálculo da COR ICUMSA é dado por:

$$COR_ICUMSA = \frac{1000.(-\log A)}{B.C} \quad (1)$$

na qual:

A = Valor da Transmitância em 420nm

B = dimensão da cubeta do aparelho = 1

$$C = \frac{Brix.\rho}{10^5}$$

ρ = densidade da solução em g/ml

1.4 – Pontos que influenciam a coloração do açúcar

O principal ponto na mudança da coloração do açúcar é a própria matéria prima, já que a variedade de cana no plantio é relativamente alta, pois os agrônomos procuram maior durabilidade e resistência na lavoura, e nem sempre isso leva à melhor qualidade para o processo industrial. Uma cana com bom rendimento industrial deve

ter boa fibra e estar madura, para que as moendas trabalhem retirando o máximo de caldo e consiga manter a pressão das caldeiras.

As impurezas vegetais como palhas, folhas verdes, pontas das canas e minerais como a terra que vêm da lavoura, atrapalham na cor do caldo extraído pelas moendas, exigindo uma melhor decantação, sendo geralmente necessário aumentar a dose do polímero MAGNAFLOC LT30. Os compostos coloridos são provenientes de pigmentos da própria cana-de-açúcar, como os derivados da reação de ferro com polifenóis, substâncias coloridas contendo nitrogênio e derivados de produtos de condensação de açúcares redutores com amino-compostos (SILVA, 1987). Amostras que se diferenciam apenas na cor estão geralmente relacionadas ao tempo e temperatura dos cozedores, centrifugação e secagem, podendo sofrer queima do cristal (MOREIRA, 2007, FERNANDES, 2003).

2 – O QUE É UMA LÍNGUA ELETRÔNICA?

Uma "*língua eletrônica*" pode ser definida como um dispositivo contendo um conjunto de unidades sensoriais que atua em sistemas líquidos, sendo capaz de detectar e diferenciar paladares variados, verificar a presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos em água e analisar a qualidade de cafés, vinhos e bebidas em geral, através de um sistema economicamente mais viável do que as tecnologias convencionais empregadas, como por exemplo, a cromatografia líquida e gasosa, espectroscopia de absorção atômica ou de plasma (RIUL, 2002a; FERREIRA, 2003).

De acordo com os fisiologistas (CAICEDO, 2001, 2002 e SMITH, 2001) o paladar é o sentido humano menos conhecido, pois não se sabe ao certo como as células receptoras na língua detectam um determinado gosto, se de maneira seletiva ou mais ampla. Outro ponto é que nossa língua está sempre em renovação celular, sem afetar o paladar quando substitui as células e conexões nervosas das papilas gustativas por outras novas. Essa renovação constante das células aumenta a complexidade do sistema gustativo, o que dificulta a compreensão exata de como o cérebro identifica o que colocamos na boca (CAICEDO, 2001; CAICEDO, 2002). Apesar das dificuldades, há consenso entre os fisiologistas de que o sistema biológico não consegue distinguir individualmente as substâncias presentes nos alimentos ou bebidas, agrupando as informações em padrões distintos de resposta que são codificados em paladares pelo cérebro. (RIUL, 2002a). Essa habilidade de agrupamento realizada pelo cérebro é denominada de seletividade global.

A "*língua eletrônica"* é o desenvolvimento de um sensor gustativo artificial baseado no reconhecimento do paladar com o princípio de não identificar a composição química de uma amostra, e sim reconhecer um padrão global de

resposta fornecido por um conjunto de sensores não específicos. Esse reconhecimento não específico é semelhante ao que ocorre na língua humana, e foi utilizado pela primeira vez por um grupo de pesquisa no Japão (TOKO, 1998). A partir da combinação das respostas individuais de membranas lipídicas consegue-se uma impressão digital das amostras analisadas, permitindo a identificação de sabores ou contaminantes em sistemas líquidos (TOKO, 1998). Sua aplicação é muito promissora e muitos setores podem usufruir dessa tecnologia, como por exemplo, as indústrias farmacêuticas, de alimentos, combustíveis e bebidas.

Há vários grupos pesquisando "*línguas eletrônicas*", e na literatura encontramos como principais técnicas de medida: potenciometria, voltametria cíclica pulsada e impedância elétrica.

Como mencionado, a primeira "*língua eletrônica*" foi desenvolvida por um grupo de pesquisa japonês e utilizava diferentes membranas lipídicas dispersas em uma matriz de PVC como unidades sensoriais, e potenciometria como técnica de medida (TOKO, 1998). Resumidamente, existem três terminais, um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar. O eletrodo de referência deve ter potencial conhecido e constante, além de ser insensível à composição da solução analisada, e as membranas lipídicas eram depositadas sobre o eletrodo de trabalho. Esse tipo de dispositivo é capaz de identificar diferentes tipos de cervejas, café, água mineral, leite, vinho e outras bebidas (TOKO, 1998).

A idéia de seletividade global permeou entre outros grupos de pesquisas que trabalham com potenciometria, como por exemplo, o grupo de pesquisa formado por pesquisadores da Rússia e Itália, só que utilizando vidros semicondutores de baixa seletividade como unidades sensoriais (LVOVA, 2002; LEGIN, 2003; TURNER, 2003), também na detecção de diferentes paladares e análise de bebidas.

Uma "*língua eletrônica*" baseada em voltametria cíclica pulsada foi apresentada pela primeira vez por um grupo de pesquisa sueco (WINQUIST, 2001), utilizando diferentes metais nobres como unidades sensoriais. Essa técnica de medida também utiliza três terminais, o que a diferencia da potenciometria é que neste caso a corrente elétrica não é nula. Possui o eletrodo de referência que é mantido em um potencial de referência durante toda a medida, aplicando uma tensão positiva pulsada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. A continuação das medidas se dá pela aplicação dos pulsos de tensão, que são repetidos com amplitude decrescente até que se atinja no eletrodo de trabalho uma tensão negativa, com uma amplitude igual ao valor máximo usado no início da medida. A aplicação desse tipo de "*língua eletrônica*" tem sido para a análise de sucos cítricos, leite e no monitoramento de água potável (HOLMIM, 2000; WINQUIST, 2001).

Nesse trabalho, utilizamos o sistema de "*língua eletrônica*" baseada em espectroscopia de impedância, realizado por pesquisadores brasileiros (RIUL, 2002a, 2002b). Consiste basicamente em investigar interações entre os analitos presentes em soluções com filmes ultrafinos de diversos materiais depositados sobre eletrodos interdigitados de ouro, que formam as unidades sensoriais do dispositivo. Devido às diferentes características elétricas apresentadas pelos filmes ultrafinos utilizados, cada unidade sensorial responde de maneira única aos diversos sistemas líquidos analisados (RIUL, 2002b; RIUL, 2003a; RIUL, 2004). Mede-se a impedância elétrica das unidades sensoriais submersas em meio líquido, e com a combinação dos valores das respostas elétricas obtidas determina-se qual o tipo de substância analisada (RIUL, 2003a; RIUL, 2002b; SANTOS, 2003). As vantagens dessa técnica são a dispensa o uso de eletrodo de referência, problemático na

miniaturização de sistemas, e a detecção de substâncias que não formam eletrólitos em baixas concentrações molares, um problema nas medidas de potenciometria, que opera essencialmente em função da carga líquida presente em membranas depositadas sobre os eletrodos.

2.1 – Revisão bibliográfica sobre "*línguas eletrônicas*"

Apresentamos a seguir alguns resultados recentes envolvendo aplicações de "*língua eletrônica*" na literatura. Calvo et al utilizaram um sistema potenciométrico com oito unidades sensoriais, acoplado a técnicas estabelecidas para determinação de íons metálicos, para resolver, pela primeira vez, misturas ternárias de terras raras com Ca^{+2}, Mg^{+2} e Sr^{+2} (CALVO, 2007), e misturas quaternárias de Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^{+} e K^{+} em amostras de água, obtendo resultados melhores que aqueles em outros sistemas de "*línguas eletrônicas"* (CALVO, 2008).

Um grupo de pesquisadores na Espanha realizou uma revisão na qual discutem a evolução de sistemas de injeção do fluxo (FIA, do inglês "*Flow Injection Analysis*") e a análise seqüencial da injeção (SAI, do inglês "*Sequential Injection Analysis*") (GUTÉS, 2007), em diferentes disposições sensoriais e aplicações. Um grupo da escola Politécnica (USP) realizou um estudo das características do gosto de 11 formulações de adoçantes comerciais em água mineral, avaliados por um painel humano, em comparação ao sistema eletrônico (DYMINSKI, 2006). Para o controle e avaliação da qualidade da cerveja um grupo canadense utilizou a fusão sensorial de língua e nariz eletrônicos para avaliar propriedades anti-oxidantes da cerveja, e sua qualidade provável do gosto e aroma (LI, 2007). Cientistas belgas e franceses utilizaram um sistema de "*língua eletrônica*" comercial para analisar

revestimentos do sulfato de quinino, medicamento de uso pediátrico que tem sabor amargo (KAYUMBA, 2007). Uma película homogênea de 20% (w/w) Eudragit® EPO foi utilizada para atrasar a liberação do sulfato do quinino, mascarando o sabor amargo após a administração da droga (KAYUMBA, 2007).

Uma "*língua eletrônica*" baseada em voltametria pulsada (MLAPV, do inglês "*multifrequency large amplitude pulse voltammetry*"), constituída por vários eletrodos metálicos de trabalho (platina, ouro, titânio, níquel e paládio), um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra-eletrodo de platina, foi utilizada por um grupo chinês para diferenciar seis destilados chineses e sete chás de Longjing comprados em supermercados, discriminados com sucesso pelos eletrodos de trabalho em diferentes segmentos de freqüência, 1 Hz, 10 Hz e 100 Hz. (TIAN, 2007). Verificaram que uma melhor habilidade de discriminação pode ser conseguida pela combinação de elétrodos de trabalho com segmentos específicos da freqüência.

Outro grupo espanhol, também através de medidas potenciométricas, analisou a composição simultânea de amônia, potássio, sódio, cloreto e nitrato em amostras de uma estufa que produz nutrientes para sistemas de irrigação. O sistema foi formado por uma disposição de oito sensores baseados em membranas poliméricas (PVC). O processamento subseqüente da sensibilidade-cruzada foi baseado em um modelo de redes neurais artificiais, que reconheceu os valores da concentração da amônia, potássio, nitrato e os compostos salinos indesejados do sódio e do cloreto na solução nutriente, na solução da drenagem e na água de torneira utilizada (GUTIÉRREZ, 2007). Os resultados iniciais foram animadores, dado a dificuldade intrínseca do caso estudado, no qual os íons dos nutrientes sofrem forte interferência em concentrações elevadas (GUTIÉRREZ, 2007).

Katrien Beullens et al avaliaram o potencial de uso de duas "*línguas eletrônicas*" na avaliação qualitativa e quantitativa na determinação do gosto em tomates belgas (BEULLENS, 2008). Uma delas foi desenvolvida na Universidade de San-Petersburg, baseada em potenciometria seletiva não específica, utilizando dezoito sensores, selecionados para a sensibilidade de ácidos orgânicos e minerais nos tomates, um sensor de pH e eletrodo de referência de Ag/AgCl com precisão de 0.1V. A segunda é um aparelho comercial desenvolvido pelo grupo Alpha M.O.S (Toulouse, França), também potenciométrica, sendo composta por sete sensores disponíveis comercialmente utilizados para medidas de aroma e paladar. Os sensores avaliaram a seletividade do sensor para açúcares, ácidos e minerais das amostras. Para comparação das respostas de ambas as "*línguas eletrônicas*" utilizaram, também, duas técnicas de referência que são o método bioanalítico de auto-processamento (para a análise de minerais) e a espectroscopia de absorção atômica, para encontrar diferenças significativas entre as variedades de tomates, em relação ao conteúdo de açúcares e ácidos. Os resultados das técnicas de referência foram avaliados usando análise de discrepância (ANOVA). Para a análise estatística das "*línguas eletrônicas*" foram utilizados PCA, análise de discriminante canônica e método quadrático de regressão. Concluíram que o potencial das duas "*línguas eletrônicas*" classifica as variedades de tomate e quantifica as combinações de gosto mais importantes entre eles, ressaltando diferenças consideráveis entre as amostras (BEULLENS, 2008).

David Kantor et al avaliaram o desempenho da "*língua eletrônica*" comercial potenciométrica desenvolvida pelo grupo Alpha M.O.S (Toulouse, França), composta por sete sensores químicos baseados para reconhecimento de alimentos na classificação de diferentes variedades de damascos, e revelar alterações de sabor

durante o armazenamento dos mesmos quando utilizam diferentes concentrações de 1-methylcyclopropeno (1-MCP), inibidor do hormônio natural de amadurecimento (etileno), atrasando a maturação dos frutos (KANTOR, 2008). Adicionalmente, verificaram correlações entre os resultados de diferentes métodos e as variáveis ocultas envolvidas usando o método quadrático de regressão. Segundo os autores, o sistema de "*língua eletrônica*" provou ser satisfatório para medidas com suco de damascos quanto sua classificação, mas as medidas instrumentais (Brix e pH) são mais sensíveis que as análises do dispositivo (KANTOR, 2008).

Estudos da Universidade de San Petersburg (Rússia) para o desenvolvimento de uma "*língua eletrônica*" potenciométrica que usa seis sensores aniônicos não específicos, um elétrodo padrão de pH (Radiometer Analytical, DK) e um eletrodo de referência, foram direcionados para avaliar a concentração do ácido octanóico em caldos de cultivo para industrialização, podendo ser usado para a produção da substância 2-heptanona (conhecida como um importante componente aromático em queijos Roquefort) e muito utilizada em produtos como saladas, sopas e *crackers* para simular sabor queijo azul (LOMBORG, 2008). Para o processamento dos dados da "*língua eletrônica*" foi utilizado um software, e para a determinação quantitativa de ácido octanóico utilizaram o método quadrático de regressão. Concluíram que através de procedimentos analíticos para a baixa concentração de ácido octanóico a "*língua eletrônica*" tem um grande potencial aplicação em escala industrial pela rapidez e confiabilidade de resultado. (LOMBORG, 2008)

Alisa Rudnitskaya e Andrey Legin apresentam uma revisão histórica do surgimento de nariz e língua eletrônicos, das recentes realizações do R&D e aplicações desses dispositivos no monitoramento de processos biotecnológicos (RUDNITSKAYA, 2008), já que as técnicas laboratoriais convencionais para análise

de biocombustíveis como cromatografia gasosa, são muito caras e demoradas. Uma alternativa para as tarefas de monitoramento é a aplicação destes sensores, que têm como vantagens a realização de medidas em tempo real, fácil automatização e baixo custo. Por exemplo, estudos revelaram que com uma "*língua eletrônica*" potenciométrica de vinte e um sensores químicos com membranas poliméricas plásticas, usados para medidas de diversos tipos de fermentação, o sistema era capaz de medir concentrações de acetato e amônio e predizer o peso seco da biomassa com boa precisão (RUDNITSKAYA, 2008). Concluíram que sistemas de sensores biométricos, línguas e narizes eletrônicos são uma aplicação moderna de sensores químicos em sistemas diversos como comidas, bebidas, análise ambiental e industrial, entre outros. (RUDNITSKAYA, 2008).

2.2 – Medidas realizadas neste trabalho

Para composição da "*língua eletrônica*" deste trabalho utilizamos filmes automontados (LbL, do inglês "*layer-by-layer*") de quitosana, ftalocianina tetrasulfonada de cobre, polipirrol e poli(3,4-ethilenodioxitiofeno) (Pedot), e um filme Langmuir Blodgett (LB) de polipirrol. O sensor foi imerso em solução de água e açúcar e utilizado para avaliação dos três tipos de amostras descritas acima, todas correspondendo ao mesmo paladar e preparadas em uma mesma concentração molar (1mM). Não sabíamos no início se o dispositivo teria sensibilidade para esta tarefa e ainda verificar possíveis diferenças entre amostras de um mesmo tipo de açúcar (mesmo paladar).

Complementarmente, realizamos medidas de espectroscopia de espalhamento Raman para investigação de possível contaminação do dispositivo

com os analitos, microscopia de força atômica (AFM, do inglês "*Atomic Force Microscopy*") em modo contato intermitente para uma melhor visualização da rugosidade e espessura dos filmes utilizados e microscopia óptica. Através de medidas de impedância elétrica percebemos a importância da diferença de resposta que cada filme possui para o sensor. Realizamos também uma análise térmica dos tipos de açúcar utilizados através das técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês "*Differential Scanning Calorimetry*"), a fim de observarmos o comportamento térmico das amostras fornecidas, comparando-as com uma amostra de sacarose comercial e verificando suas diferenças. Através do método estatístico análise de componentes principais (PCA, do inglês "*Principal Component Analysis*") interpretamos todas as medidas de impedância realizadas em 1kHz, por ser a faixa de freqüência em que os filmes melhor interagem com os líquidos, nos quais são imersos.

Os resultados indicam que a "*língua eletrônica*" utilizada é capaz de diferenciar as amostras de açúcar em uma concentração molar abaixo do limite de sensibilidade humano, que é de 10mM para doce, e ainda distinguir amostras de um mesmo tipo de açúcar. A análise de Raman indica não haver nenhum tipo de interação específica entre os analitos e os filmes que compõe as unidades sensoriais da "*língua eletrônica"*.

3 – MÉTODOS

3.1 – Técnicas de fabricação de filmes ultrafinos

3.1.1 – Filmes automontados (LbL)

Na década de 90 Decher e colaboradores apresentaram uma técnica de fabricação de filmes ultrafinos baseada na interação eletrostática entre moléculas contendo grupos iônicos, como compostos anfifílicos e polieletrólitos (ULMAN, 1991; DECHER, 1997; PATERNO, 2001a; DURAN, 2006). Pode ser resumida através da representação esquemática da Figura 2 abaixo.

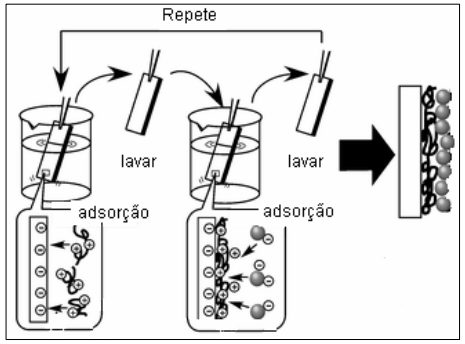


Figura 2 – Esquema do processo de fabricação dos filmes LbL

Utiliza-se um substrato sólido contendo cargas negativas em sua superfície, por exemplo, que é imerso por um tempo previamente determinado numa solução com cargas positivas. Após esse tempo de imersão uma camada de material é adsorvida através de atração eletrostática entre as cargas do substrato e as cargas do policátion (cargas positivas). O substrato é então imerso numa solução de lavagem para remover o excesso de material adsorvido. Posteriormente, realiza-se a

secagem do material com um fluxo suave de ar comprimido ou de nitrogênio. Após a secagem é feita a adsorção de uma nova camada, mas agora de um poliânion (cargas negativas), da mesma maneira que foi realizada para o policátion, formando uma bicamada (DURAN, 2006; ULMAN, 1991; PATERNO, 2001a). Repetindo os processos acima pode ser fabricado um filme com várias bicamadas, controlando-se, portanto, a espessura do filme pelo número de imersões do substrato nas soluções polieletrolíticas. Adicionalmente, a espessura de cada bicamada pode ser ajustada através das condições das soluções dos materiais depositados (concentração, pH e força iônica) (DURAN, 2006; ULMAN, 1991; DECHER, 1997; PATERNO, 2001b).

A deposição de multicamadas a partir de béqueres contendo as soluções de policátion e poliânion pode ser realizada manualmente ou de modo automatizado. Encontra-se na literatura relatos de que a deposição automatizada permite a formação de filmes mais uniformes e livres de defeitos (CLARK, 1998). As vantagens dessa técnica são: a água como solvente geralmente empregado, e o substrato, em princípio, podendo ter qualquer geometria. Os filmes automontados apresentaram ainda boa estabilidade térmica, química e mecânica devido às interações físicas e químicas decorrentes das interações envolvidas como forças de van der Waals e ligações de Hidrogênio (PATERNO, 2001a). Na deposição dos filmes automontados utilizamos um braço mecânico da marca Nima, modelo DC Multi – 8 (Figura 3).

Figura 3 – Fotografia do braço mecânico utilizado para a deposição dos filmes LbL

3.1.2 – Filmes Langmuir-Blodgett (LB)

No inicio do século XX Langmuir desenvolveu um método para formação de filmes monomoleculares na superfície da água. Posteriormente, as contribuições de sua assistente Katherine Blodgett viabilizaram a transferência dessas monocamadas da interface ar/água para a superfície de substratos sólidos, o que fez com que a técnica levasse o nome Langmuir-Blodgett (LB) (PETTY, 1996; FERREIRA, 2005). Os filmes LB possuem elevada organização estrutural, em escala nanométrica, cujas propriedades dependem das condições de sua fabricação como velocidade de compressão das barreiras, pH e temperatura da subfase, velocidade de imersão e retirada do substrato, número de monocamadas e o tipo do material utilizado (ULMAN, 1991; PETTY, 1996; FERREIRA, 2005).

Na Figura 4 apresentamos uma esquematização da cuba de Langmuir, equipamento no qual as monocamadas são formadas e os filmes LB fabricados. Basicamente, há uma cuba que contém a subfase líquida, barreiras móveis, um medidor de pressão de superfície e um sistema automatizado para realizar imersões e retiradas do substrato na subfase líquida.

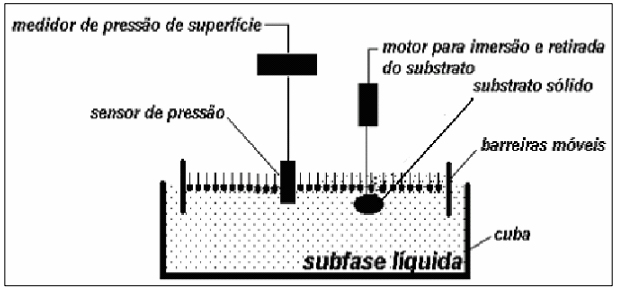


Figura 4 – Representação esquemática de uma cuba de Langmuir

A formação de camadas monomoleculares insolúveis sobre a superfície da água é possível devido às moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas com partes polares e apolares bem definidas, tais como os ácidos graxos, álcoois, ésteres e fosfolipídios de cadeias longas (ULMAN, 1991; FERREIRA, 2005; PETTY, 1996). Esses compostos são geralmente dissolvidos em um solvente orgânico volátil (clorofórmio, por exemplo) e a solução é espalhada sobre a superfície da água com uma micro-seringa. O solvente evapora em poucos minutos, e as moléculas do composto, confinadas por barreiras móveis que restringem a área onde se encontram, são comprimidas e forçadas a se orientar sobre a superfície da água, formando monocamadas (também denominadas de filmes de Langmuir) (FERREIRA, 2005; PETTY, 1996). A presença da monocamada sobre a água é medida pelo decréscimo da tensão superficial da subfase líquida. Por meio de isotermas de pressão versus área por molécula podem-se investigar as várias fases do filme durante a compressão (RIUL, 2004; FERREIRA, enciclopédia, FERREIRA, 2003), conforme ilustrado na Figura 5. A fase gasosa corresponde à situação em que as moléculas estão dispersas sobre a superfície e à medida que as barreiras vão comprimindo as moléculas a monocamada de Langmuir começa a ser formada,

passando por uma fase líquido-expandida, na qual as moléculas estão se agrupando, posteriormente por uma fase líquido-condensada quando a monocamada com moléculas organizadas é formada até atingir o seu colapso, que corresponde à ruptura do filme e ocorre, por exemplo, pela superposição das moléculas.

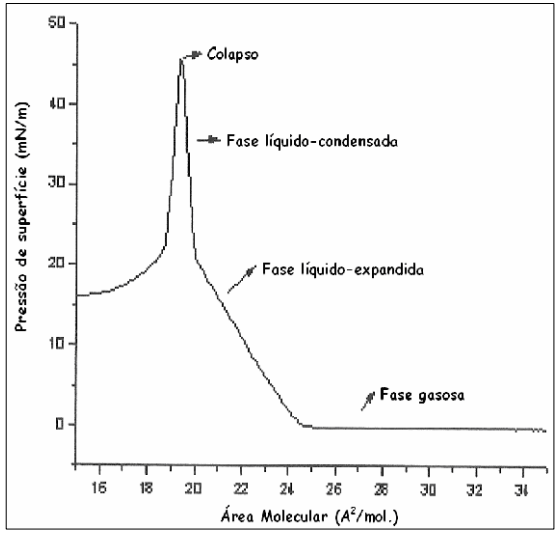


Figura 5 – Gráfico representativo das fases de um filme de Langmuir de ácido esteárico

Uma boa transferência da monocamada para um substrato sólido depende da natureza das moléculas empregadas e de parâmetros envolvidos no processo de deposição, tais como as velocidades de imersão e retirada do substrato, velocidade de compressão da monocamada, a pressão para manter a monocamada no estado condensado e a própria rigidez do filme de Langmuir formado. O caráter hidrofóbico ou hidrofílico do substrato também é importante, pois a presença de um menisco

orientado no mesmo sentido do movimento do substrato favorece a deposição (PETTY, 1996; FERREIRA, 2005). O controle da deposição é feito a partir de alguns parâmetros registrados na forma de gráficos na tela do computador, acoplado à cuba de Langmuir durante a fabricação dos filmes LB e são: pressão de superfície, taxa de transferência ou TR (do inglês "*transfer ratio*") e Transferência acumulada (do inglês "*cumulative transfer*").

Ressaltamos que as técnicas LB e LbL são complementares, e a escolha dependente do material ser solúvel ou não em água. Na técnica LB o material não deve ser solúvel em água para formar o filme de Langmuir, enquanto que na LbL deve ser solúvel em água para a fabricação das estruturas supramoleculares. Para a deposição do filme de polipirrol utilizamos uma cuba KSV, modelo 2000 (Figura 6), com taxas de transferência em torno de 0,9.

Figura 6 – Fotografia da Cuba KSV 2000

3.2 – Medidas elétricas

3.2.1 – Espectroscopia de impedância elétrica

A impedância elétrica de um material é a capacidade que o mesmo possui de se opor à passagem de corrente elétrica (NUSSENZVEIG, 2002) quando uma diferença de potencial é estabelecida entre dois pontos da amostra. Em muitos materiais a impedância varia com a freqüência da tensão aplicada, e a varredura em uma ampla faixa de freqüência é uma das mais importantes ferramentas de análise de dispositivos e materiais. Portanto, se a medida da impedância for feita em uma adequada faixa de freqüência é possível relacionar os resultados às propriedades físicas e químicas do material estudado (BARSOUKOV 2005, CABRAL, 2006). Utilizamos um analisador de impedância da marca Solartron, modelo 1260A, para a obtenção das curvas de capacitância em função da freqüência (Figura 7). Mantivemos a temperatura das soluções constante a 20ºC, através de um controlador de temperatura da Marconi, modelo MA-184.

Figura 7 – Fotografia do analisador de impedância Solartron

3.2.2 – Sistema de língua eletrônica

Em todas as medidas elétricas realizadas neste trabalho utilizamos o protótipo do sistema de língua eletrônica (SLE), desenvolvido no Depto. de Física, Química e Biologia (DFQB) da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente (UNESP) pelo Dr. Flávio Pandur Albuquerque Cabral, sob orientação do Prof. Dr. José Alberto Giacometti (CABRAL, 2006). Para determinar a capacitância é aplicado um sinal senoidal de 100mV na freqüência de 1KHz, e estudos anteriores mostraram que a alteração na resposta elétrica dos sensores, devido à deposição do filmes, encontra-se na faixa de freqüências de kHz (RIUL, 2002b; CABRAL, 2006). Finalmente, devido às variações de capacitância dos sensores para diferentes líquidos é possível fazer a distinção das amostras analisadas através de análise estatística (RIUL, 2002a; RIUL, 2002b, SANTOS, 2003).

O aparelho consiste de um medidor de impedância elétrica que opera na freqüência de 1KHz, possuindo recursos para fazer medidas multiplexadas de até oito "*línguas eletrônicas*", cada uma contendo até oito unidades sensoriais. O equipamento está acoplado a um microcomputador que permite programar a seleção das "*línguas eletrônicas*" a serem medidas e realiza o cálculo da capacitância elétrica de cada unidade sensorial através de programação instalada no microcomputador. Ilustramos o protótipo em operação, mas com apenas dois conjuntos de "*línguas eletrônicas*" na Figura 8. Adicionalmente, depois de concluídas as medidas de capacitância o programa permite a realização dos cálculos estatísticos de Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês "*Principal Component Analysis*").

Figura 8 – Fotografia do aparelho e dois conjuntos de "línguas eletrônicas" para análise de diferentes substâncias

3.3 – Espectroscopias

3.3.1 – Espectroscopia de absorção UV-vis

A espectroscopia de absorção UV-vis tem origem na interação da luz na região do ultravioleta e visível com os elétrons das camadas mais externas da amostra, isto é, no estado fundamental da molécula os elétrons se encontram no menor estado energético podem absorver energia radiante passando para um estado energético superior (transição eletrônica). A energia absorvida depende da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado. Esses elétrons absorvem radiação eletromagnética em certos comprimentos de onda (luz incidente na amostra), de maneira que podemos obter uma curva de absorbância em função do comprimento de onda da luz incidente, característica do material em estudo.

O crescimento dos filmes LbL e LB foram acompanhados via espectroscopia de absorção UV-vis, utilizando um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50 (Figura 9).

Figura 9 – Fotografia do espectrofotômetro

3.3.2 – Espectroscopia de espalhamento Raman

No espalhamento Raman a radiação incidente, geralmente no visível ou no ultravioleta, é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, daí o espalhamento Raman ser conhecido também como espalhamento inelástico da luz, devendo induzir este processo uma variação na polarizabilidade da molécula a partir da radiação incidente (ATKINS, 1999; SKOOG, 2002, MCCREERY, 2000). Outra abordagem é que a incidência da radiação eletromagnética produz uma perturbação dependente do tempo, que se manifesta por um estado virtual de energia. Quando os estados estacionários, final e inicial, são os mesmos, diz-se que o efeito da perturbação é o espalhamento Rayleigh, para o qual as freqüências das radiações incidente e espalhada são as mesmas. Quando a freqüência da radiação espalhada é maior que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes, como resultado da transição da molécula para um estado de menor energia. No caso contrário, ou seja, quando a freqüência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes (SKOOG, 2002). Para a obtenção dos espectros de

espalhamento Raman, foi utilizado um aparelho da marca Renishaw, modelo in Via Raman Microscope e laser de 785nm (Figura 10).

Figura 10 – Fotografia do aparelho de espectroscopia Raman

3.4 – Microscopias

3.4.1 – Microscopia óptica

A microscopia óptica (MO) é uma das mais antigas técnicas de observação em escala micrométrica, proporcionando grande auxílio na verificação de microorganismos e microcircuitos, entre outros, devido às limitações da visão humana (SANTOS, 2008). A potência do microscópio é resultado do produto da ampliação linear da objetiva pela potência da ocular, e seu valor será elevado quando as distâncias focais da objetiva e ocular forem pequenas. Para a obtenção das imagens dos filmes ultrafinos deste trabalho utilizamos um Microscópio óptico da marca LEICA, modelo DMRX, com uma câmera da marca Sony, modelo EXWAVE HAD, acoplada para capturar a leitura das imagens fornecidas.

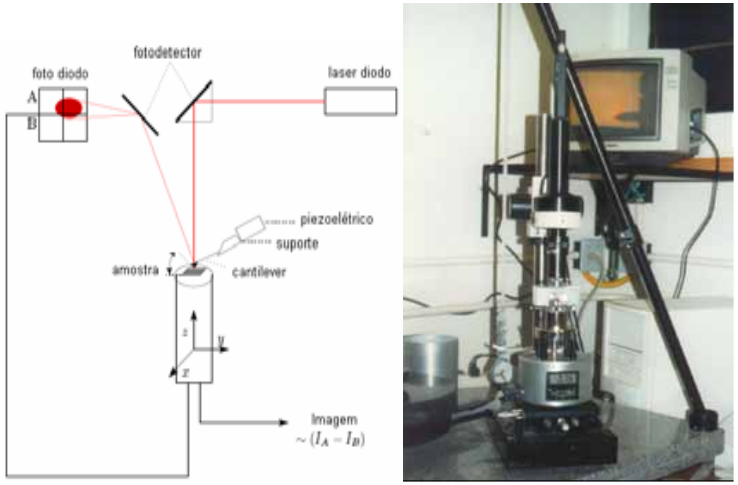
3.4.2 – Microscopia de força atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM, do inglês "*Atomic Force Microscopy*") é um método amplamente empregado na obtenção de micrografias e informações como morfologia, rugosidade e espessura de superfícies sólidas, no nosso caso filmes ultrafinos, com resoluções próximas da escala atômica (SAKAGUTI, 2005). O princípio fundamental de medida são deflexões causadas por forças de van der Waals em uma haste sólida de 100 a 200 μm de comprimento, que mantém em sua extremidade livre uma sonda (ponteira) (OLIVEIRA, 2007). Há vários modos de varredura para a obtenção das micrografias, que se referem fundamentalmente em relação à distância mantida entre a ponteira e a amostra, e as formas da sonda se movimentar sobre a superfície analisada. A escolha do modo apropriado de varredura depende da aplicação e tipo de material em análise (SKOOG, 2002), sendo os mais comuns os de (i) contato, (ii) contato intermitente e (iii) não-contato (mais adequado para superfícies dúcteis ou frágeis).

No modo contato, o suporte sobre o qual está presa a ponteira varre as direções planas x e y, e a altura z. A verredura é feita por uma cerâmica piezoelétrica presa no suporte ou à amostra. A interação sonda-amostra é monitorada por um laser, que é incidido sobre o suporte e refletido para dois pares de fotodetectores (ver Figura 15 abaixo). A deflexão do suporte pode ser medida devido à diferença de sinal dos fotodetectores. Durante a varredura, através de uma realimentação com o computador, são realizadas correções na direção z para manter a deflexão da haste constante. Deste modo, os valores de z são armazenados na memória para cada posição xy, formando uma imagem completa da morfologia da superfície.

O modo contato intermitente acontece quando o suporte oscila próximo à sua freqüência de ressonância, e o sinal obtido dos fotodetectores mede a amplitude de oscilação, que deve ser mantida constante. Neste caso, a ponta toca suavemente a superfície da amostra, primeiramente se aproximando devido à uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como por exemplo as forças de van der Waals. Essa atração aumenta até certa distância, cerca de 10nm da superfície, fazendo com que os átomos de seus orbitais eletrônicos comecem a repeli-la (SKOOG, 2002). Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui.

No modo não-contato a ponteira se aproxima da amostra sendo primeiramente atraída pela superfície devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como por exemplo as forças de van der Waals. Essa atração aumenta até a ponteira aproximar-se muito da amostra, fazendo com que os átomos de seus orbitais eletrônicos comecem a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A Figura 11 ilustra um esquema e o equipamento de AFM.



(a) **(b)**

Figura 11 – (a) Esquema de instrumentação para microscopia de força atômica. (b) Fotografia do aparelho de AFM

Todas as medidas apresentadas foram realizadas pelo Dr. Marcelo A. P. da Silva, do Instituto de Física de São Carlos (USP), no modo de contato intermitente.

3.5 – O método estatístico da análise de componentes principais (PCA)

O PCA é um método estatístico multivariado que pode ser utilizado no reconhecimento de padrões, caracterizado principalmente pela rapidez do cálculo e simplicidade. O método é baseado na redução do número total de variáveis envolvidas na descrição do sistema em estudo (SHLENS, 2005), reescrevendo as coordenadas de um conjunto inicial de dados em outro sistema de eixos, correlacionando os resultados. As novas coordenadas são obtidas através da combinação linear das variáveis originais e representadas sobre os eixos ortogonais,

evitando informações desnecessárias. Estas informações são mostradas em ordem decrescente de variância e fazem com que os dados possam ser representados por um número menor de fatores descritivos, reduzindo a dimensionalidade do conjunto analisado (SHLENS, 2005).

3.6 – Fabricação do dispositivo

Para a realização das medidas de impedância elétrica foram utilizados sensores interdigitados de ouro, com 50 pares de dígitos de 10μm de largura e 10μm de separação entre eles, como ilustrado na Figura 12, preparados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo Prof. Dr. Antonio Riul Jr. Os filmes ultrafinos dos diferentes materiais foram depositados sobre a região dos dígitos, mas anteriormente a isto, realizamos o estudo de crescimento dos filmes LbL e LB em substratos de quartzo.

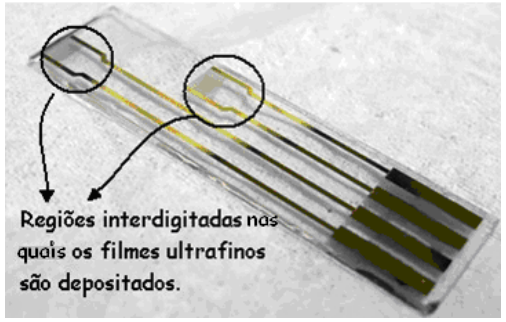


Figura 12 – Fotografia de dois eletrodos interdigitados

3.7 – Análise térmica

Análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que envolvem a medição de mudanças das propriedades físicas (massa, temperatura, entalpia, dimensão, características dinâmicas, sublimação, evaporação, condensação,...) ou químicas (degradação, decomposição, oxidação, desidratação,...) de substâncias ou materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura e tempo enquanto as amostras são submetidas a uma programação controlada de temperatura (FELISBERTI, 2008; LUCAS, 2001). Nesse sentido, aplicamos as técnicas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), no modo dinâmico, para verificarmos possíveis diferenças entre os tipos de açúcares analisados através do comportamento térmico e sua qualidade comparada com a sacarose comercial.

3.7.1 – Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica dinâmica na qual a perda de massa de uma amostra é medida continuamente, enquanto a temperatura é aumentada a uma razão constante, conferindo a possibilidade de proceder determinações quantitativas utilizando reações térmicas acompanhadas pela variação da massa (EWING, 2002). A amostra pode ser aquecida ou resfriada a uma velocidade selecionada, ou ser mantida a uma temperatura fixa. Para sistemas poliméricos é mais comum a utilização do programa de aquecimento com velocidades na faixa de 5 a 10ºC/min. O resultado é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ºC) ou do tempo (min), e a ordenada o percentual em massa perdido ou ganho (LUCAS, 2001). Em um sistema polimérico submetido a um

programa de aquecimento, no qual a temperatura varia de 25ºC a 900ºC a uma velocidade de aquecimento de 10ºC/min, ocorrerá a perda de massa em determinadas temperaturas até a degradação completa sob a forma de produtos voláteis e não voláteis. O equipamento registra essa perda de massa.

As vantagens desta técnica são: a necessidade de pequenas quantidades de amostra sólidas ou líquidas, variedade de resultados em um único gráfico e a não necessidade de preparo especial do material a ser analisado. Por outro lado, há um alto custo dos equipamentos, e nem sempre é simples comparar experimentos efetuados em equipamentos diferentes, às vezes, mesmo em equipamentos semelhantes, quando não são mantidas as mesmas condições de estudo (EWING, 2002; LUCAS, 2001). Em geral, há três modelos de Termogravimetria:

- Isotérmica: É a variação da massa da amostra registrada como uma função do tempo a uma temperatura constante.
- Quase-Isotérmica: É quando a temperatura se torna constante somente durante o intervalo de perda de massa da amostra.
- Dinâmica: A amostra é submetida a uma variação constante de temperatura, enquanto se monitora sua massa.

O equipamento está conectado a um computador que registra o gráfico de TG, disponibilizando o recurso da primeira derivada (DTG), muito útil nos casos em que o registro de TG apresenta sobreposições decorrentes do tipo de amostra e das condições experimentais. Os picos resultantes indicam as temperaturas em que a velocidade de decomposição é máxima.

O equipamento de Termogravimetria é constituído por uma microbalança, um forno, um programador de temperatura e um sistema de aquisição de dados. Para obtenção da curva de decomposição térmica utilizamos um analisador

termogravimétrico da marca Netzsch, modelo TG 209, nas seguintes condições: aproximadamente 4mg de amostra foram colocadas num cadinho de óxido de alumínio e aquecidas de 20 a 900°C a uma razão de 10 K/min, sob atmosfera de nitrogênio. Na Figura 13, podemos observar o equipamento instalado no DFQB (UNESP, Presidente Prudente).

Figura 13 – Fotografia do analisador termogravimétrico NETZSCH 209

A estabilidade térmica da amostra é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades o mais próximo possível de suas características iniciais durante o processamento térmico (LUCAS, 2001; CANEVAROLO, 2002). Necessita ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que ele deve executar, pois em geral, as análises são realizadas sob fluxo de um gás de arraste que pode ser Nitrogênio (inerte), ar (mistura de N_2, CO_2 e O_2), Oxigênio (oxidante na razão de 16%), Argônio, Hélio, vácuo até 10^{-2} Torr (processo de sublimação). A velocidade do fluxo destes gases irá resultar em uma atmosfera do forno mais ou menos rica do gás escolhido no

momento da queima (CIENFUEGO, 2000). Portanto, ao relatar a temperatura de degradação de uma amostra devemos informar não só a razão de aquecimento, como também a atmosfera e vazão de fluxo do gás utilizado.

3.7.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica usada para detectar mudanças físicas ou químicas que são acompanhadas de ganho ou perda de calor. Quando as substâncias são aquecidas com controle de temperatura, várias transformações físicas ou químicas envolvendo absorção (processo endotérmico) ou evolução de calor (processo exotérmico) podem ocorrer sendo medida à variação de entalpia entre o material em estudo e uma amostra inerte como referência ou padrão. A técnica de DSC pode ser usada para investigar propriedades térmicas de uma variedade de materiais, sendo empregada para caracterizar materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos e poliméricos. Dentre as aplicações pode-se citar: determinação qualitativa e quantitativa de transições de fase, tais como transição vítrea Tg, fusão Tm, cristalização Tc, capacidade calorífica, estudo da cinética de polimerização, de decomposição e de cura (LUCAS, 2001).

O resultado é obtido através de um gráfico em que as curvas de DSC representam realmente a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema, sendo expresso em termos de fluxo de calor (miliwatts, mW) *versus* temperatura (ºC) ou tempo (min). Portanto, as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação.

As vantagens desta técnica são: análise rápida, facilidade de preparo de amostra, amostras sólidas e líquidas, extensa faixa de temperatura de trabalho (-180

à 725ºC) e excelente capacidade quantitativa (ΔH). Por outro lado, existem algumas limitações e desvantagens como requerer baixas razões de aquecimento para um aumento de resolução, o que reduz a sensibilidade, há dificuldade de interpretação de algumas transições complexas e algumas medidas requerem múltiplos experimentos, ou modificações do sistema básico.

Na Tabela 1 estão ilustrados os processos físicos e químicos que podem ser detectados por DSC e a natureza das transições mais usuais das aplicações gerais que podem ser utilizadas em sistemas poliméricos (LUCAS, 2001).

Tabela 1: Transições relacionadas aos processos físicos e químicos que ocorrem durante o aquecimento.

	Processo	Transição	
		Endotérmica	Exotérmica
Físico	Absorção	X	
	Adsorção		X
	Cristalização		X
	Dessorção	X	
	Fusão	X	
	Sublimação	X	
	Transição cristalina	X	X
	Transição líquido-cristalina	X	
	Transição de ponto de Curie	X	
	Transição de capacidade calorífica	Alteração de linha base	
	Transição vítrea	Alteração de linha base	
	Vaporização	X	
Químico	Combustão		X
	Decomposição	X	X
	Degradação oxidativa		X
	Desidratação	X	
	Oxidação em atmosfera gasosa		X
	Polimerização		X
	Pré-cura		X
	Reação catalítica		X
	Reação no estado sólido	X	X
	Reação redox	X	X
	Redução em atmosfera gasosa		X
	Sorção química		X

O equipamento de DSC é constituído por um forno, um programador de temperatura, um sensor de fluxo de calor e um sistema de aquisição de dados. Na Figura 14 podemos observar o equipamento instalado no DFQB. Utilizamos um aparelho da marca Netzsch, modelo DSC 204 phoenix, nas seguintes condições: Temperatura (ΔT) de 20 a 300°C, razão de aquecimento de 10 K/min, cadinho de Al tampado e furado e massa da amostra de 4mg para obter as curvas de DSC.

Figura 14 – Fotografia do aparelho de DSC

4 – MATERIAIS

4.1 – Quitosana

A quitosana é um polímero natural derivado da quitina, amplamente encontrado nas paredes celulares dos fungos, leveduras, insetos e, principalmente, nas carapaças de crustáceos, notadamente camarão, lagosta e caranguejo (CRAVEIRO, 1999). Foi descoberta em 1859 pelo professor C. Rouget, quando colocou em ebulição uma solução de hidróxido de potássio com quitina. Verificou que a quitosana é um aminopolissacarídeo formado por unidades repetitivas de β-(1$\rightarrow$4)2-α amino-2-deoxi-D-glicose, composta de grupos aminos protonáveis e em solução possui uma carga iônica positiva, o que lhe confere a propriedade de se ligar às moléculas carregadas negativamente. Sua estrutura molecular está representada na Figura 15. Em meio ácido os grupos amino do polímero captam íons de hidrogênio do meio, resultando uma carga global positiva à quitosana, que atrai e se liga ionicamente às moléculas carregadas negativamente, nas quais estão incluídos os ácidos graxos (lipídios), os ácidos biliares e outros (CRAVEIRO, 1999). Essa versatilidade da quitosana permite sua conformação em formas tão variadas quanto sua aplicabilidade: fibras, glóbulos, membranas, etc (CRAVEIRO, 1999).

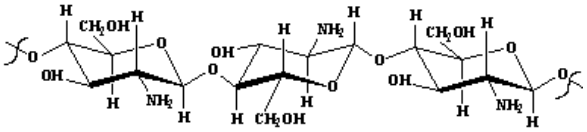


Figura 15 – Estrutura molecular da quitosana

O interesse na quitosana provém de seu baixo custo e abundância na natureza, sendo um material potencialmente ativo quanto à capacidade de complexação com íons metálicos (SANTOS, 2003), mostrando ótima sensibilidade na diferenciação de paladares para esse tipo de aplicação sensorial.

4.2 – Ftalocianina de cobre

As ftalocianinas, fórmula geral $C_{32}H_{16}N_8$, destacam-se dentre os semicondutores orgânicos por possuírem uma estrutura molecular plana, centro-simétrica e exibem várias formas polimórficas (LEZNOFF, 1989). Adicionalmente, absorvem na região do visível, possuem alta estabilidade química e térmica e exibem propriedades como semicondutividade, fotocondutividade, atividades fotoquímica e fotossintética, eletrocromismo, luminescência (SAJA, 2005; DINI, 2004; LEZNOFF, 1989; KEMPA, 1988). Mais recentemente, têm despertado interesse na área da ótica não-linear e armazenamento ótico e sua possibilidade de formar filmes finos (NYOKONG, 2004; DINI, 2004).

Em termos industriais, as ftalocianinas têm muita importância como pigmentos para a área têxtil, de plásticos e superfícies metálicas. Entretanto, devido às propriedades físicas e químicas descritas anteriormente, têm crescido as pesquisas em aplicações tecnológicas envolvendo dispositivos eletrônicos como fotocopiadoras, células solares, *displays* eletrocrômicos, células de combustível, terapias fotodinâmicas, dispositivos emissores de luz, transistores, cristais líquidos e limitadores óticos (TANG, 1987; GEIGER, 1993; DINI, 2004; RELLA, 1997; GREENHAM, 1993; SINGH, 2006).

A ftalocianina utilizada foi a ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc) com estrutura molecular apresentada na Figura 16, que será estudada na forma de filme automontado por ser solúvel em água.

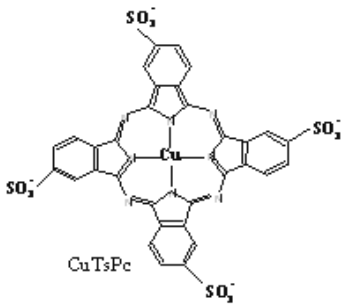


Figura 16 – Estrutura molecular da ftalocianina tetrasulfonada de cobre

4.3 – Pedot

O poly(3,4-ethylenodioxythiophene), Pedot, é um polímero condutor amplamente usado em materiais orgânicos englobando diodos emissores de luz (OLEDs), devido sua excepcional estabilidade química ambiental, transparência e condutividade elétrica (LOCK, 2006; SMITH, 2006, KIRCHMEYER, 2005). Estas propriedades são particularmente apropriadas para muitas aplicações como, por exemplo, em dispositivos eletroluminescentes e análise de alimentos (WAKIZAKA, 2004; MARTINA, 2007). Sua estrutura molecular está representada na Figura 17.

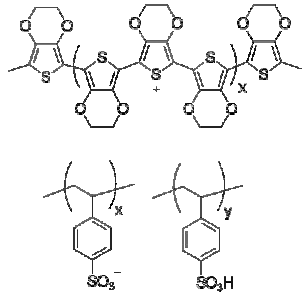


Figura 17 – Estrutura molecular do Pedot

4.4 – Polipirrol

O polipirrol (Ppy) é um polímero condutor que graças à alternância entre ligações simples e duplas na cadeia polimérica une as propriedades mecânicas dos polímeros convencionais com as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de materiais condutores e/ou semicondutores (SKOTHEIM, 1998). Na Figura 18 apresentamos sua estrutura molecular.

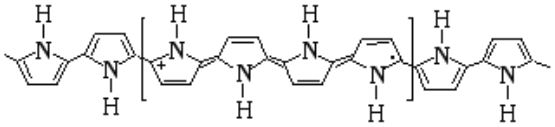


Figura 18 – Estrutura molecular do polipirrol

A vantagem da sua utilização é que o filme polimérico gera um aumento de sensibilidade em alguns sensores, podendo ainda, em alguns casos, suprimir o efeito de reações interferentes (SKOTHEIM, 1998). Isso ocorre por causa da condutividade do polipirrol que varia em função da concentração de íons de H^+ na subfase, isto é, se mantém condutor na subfase ácida (MELLO, 1999).

5 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 – Preparo das soluções

Todos os filmes produzidos e analisados foram adsorvidos sobre lâminas de quartzo, previamente limpas e hidrofilizadas com uma solução contendo cinco partes de água Milli-Q, uma parte de hidróxido de amônio (NH_4OH) e uma parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), aquecida a 80ºC durante 10 minutos. Após esse processo de hidrofilização as lâminas foram enxaguadas abundantemente em água destilada. Os filmes LbL foram fabricados através do sistema de braço mecânico da Nima (modelo DC-Multi-8), e o filme LB em uma cuba de Langmuir, modelo KSV 2000. A cinética de crescimento dos filmes foi monitorada por espectroscopia UV-vis. Ressaltamos que todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida de um sistema Milli-Q (Quantum^{TM}-EX) da Millipore.

5.1.1 – Quitosana

A quitosana foi extraída da casca de camarões e purificada pelo Dr. David S. dos Santos Jr. (Universidade de Windsor, Canadá), que mantém colaboração com nosso grupo de pesquisa. O filme de quitosana foi fabricado através da técnica de automontagem, e a alternância das camadas foi realizada com o ácido poli(sodium 4-styrene-sulfonate) (PSS), um polieletrólito convencional que atua como poliânion.

Para o preparo da solução de quitosana foram misturados em um balão de 10mL, 16mg de quitosana e 100µL de ácido acético, com água ultrapura, deixando sobre agitação por 24h, formando uma solução catiônica em pH = 3, pois a quitosana possui e estrutura menos enovelada em pHs baixos (pH < 4) devido à

mudança no seu grau de acetilação (CLAESSON, 1992). A solução aniônica foi preparada diluindo 16mg de poli(sodium 4-styrene-sulfonate) (PSS) em água ultrapura num balão de 10mL. Por último, preparamos a solução de lavagem com água ultrapura. Para a fabricação do filme LbL de quitosana todas as soluções utilizadas estavam com pH = 3 (regulado com adição da solução de HCL na concentração de 0,5M).

A deposição do filme LbL foi feita imergindo o substrato de quartzo na solução de quitosana durante 3 minutos. Posteriormente, o substrato é colocado em uma solução de lavagem durante 2 minutos sob agitação moderada, realizando em seguida sua secagem ao ar livre para novamente ser imerso na solução de PSS, onde permaneceu por 3 minutos. Igualmente, o substrato foi colocado na solução de lavagem e novamente e seco ao ar livre. O processo foi repetido até o número desejado de bicamadas.

5.1.2 – Ftalocianina de cobre

A ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc) estudada foi adquirida da Aldrich e gentilmente fornecida pelo Prof. Carlos J.L. Constantino, do Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB) da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente (UNESP). A fabricação do filme automontado ocorreu através da formação de bicamadas com poli(alilamina hidroclorado) (PAH). 5mg de PAH foram dissolvidos em um balão de 10mL com água ultrapura, permanecendo 30 minutos no ultra-som. O mesmo procedimento foi adotado na preparação da solução de ftalocianina, ou seja, 5mg de CuTsPc foram dissolvidos em um balão de 10mL com água Milli-Q, permanecendo no ultra-som por 30 minutos. Novamente, as

soluções de lavagem foram feitas com água Milli-Q e estavam em pH = 5,9 (pH da água Milli-Q), que é o mesmo valor das soluções de CuTsPc e PAH.

A alternância das camadas através do sistema Nima, descrito anteriormente, foi realizada primeiramente na solução de PAH por 3 minutos, retirada e levada à imersão por 1 minuto na solução de lavagem. A secagem foi realizada ao ar livre sem a utilização de ventiladores ou jatos de ar. Após a secagem a lâmina foi imersa na solução de ftalocianina por um período de 3 minutos e, posteriormente, levada à solução de lavagem para a retirada do excesso de material adsorvido, obtendo a primeira bicamada. Esse processo é repetido até se obter o número de bicamadas desejadas.

5.1.3 – Pedot

O poly(3,4-ethylenedioxythiophene) utilizado nesse estudo foi adquirido da Aldrich, sendo também solúvel em água. Para o preparo das soluções de Pedot e PAH fizemos, inicialmente, uma solução 0,05M de NaCl usada como base. 791,3μL de Pedot são adicionados em 10mL da solução de NaCl. Para a solução de PAH utilizamos 10mL da solução de NaCl e 0,75g de PAH. Todas as soluções foram mantidas em pH = 3,5, com adição da solução de HCl 0,5M (JIAN-GING CHEN, 2007). As deposições foram feitas imergindo o substrato de quartzo na solução de PAH durante 15 min. Posteriormente, têm-se três lavagens distintas em água Milli-Q em pH = 3,5 com tempos de 2 min, 1 min e 1 min. Em seguida realizou-se à secagem para ser imerso na solução de Pedot repetindo todo o processo descrito, depositando assim a primeira bicamada (JIAN-GING CHEN, 2007).

5.1.4 – Polipirrol

Nesse trabalho o polipirrol foi processado através duas maneiras: a primeira pela técnica Langmuir Blodgett, material cedido gentilmente pela Dra. Sarita V. Mello (Colgate – New Jersey – USA), denominado de Ppy(LB), e outra para automontagem, denominado de Ppy(LbL), adquirido da Aldrich. Para o filme LB o material na forma de pó foi processado com ácido dodecil benzenossulfônico (DBSA), *m*-cresol e clorofórmio. Tal mistura foi deixada 2h em ultrassom, permanecendo, posteriormente, sob agitação contínua durante 24h em temperatura ambiente. Ao final desse processo a solução foi filtrada e o volume de 5mL foi completado com clorofórmio, gerando uma solução de concentração final de aproximadamente 0,2mg/mL (MELLO, 1999).

O Ppy(LbL) adquirido da Aldrich é solúvel em água. Inicialmente, preparamos uma solução 0,5M de NaCl como base para as soluções de Ppy e PAH (ZHENG, 2004). Misturando 10mg do Ppy(LbL) em 10mL da solução salina acima temos a solução aniônica. A solução catiônica de PAH foi preparada da mesma forma. Todas as soluções em pH = 5,9 (pH da água Milli-Q).

As deposições foram realizadas no sistema Nima imergindo o substrato de quartzo na solução de PAH durante 15 minutos. Posteriormente, é imerso por 2 minutos na solução de lavagem (água Milli-Q) sob agitação moderada, sendo seco ao ar livre sem a utilização de ventiladores ou jatos de ar. Seqüencialmente, foi imerso na solução de PPy(LbL), onde permaneceu por 15 minutos e posteriormente lavado por mais 2 minutos e novamente seco ao ar livre, formando assim a 1ª bicamada depositada (ZHENG, 2004).

5.1.5 – Açúcares

Para o preparo das soluções dos três tipos de açúcares fornecidos pela UNIVALEM foram pesados 0,0855g de cada amostra, diluídos em 250mL de água destilada, obtida de um sistema Milli-Q (Quantum^{TM}-EX) da Millipore. Optamos pela água destilada por ser o tipo de água usado nas análises da usina UNIVALEM. Todas as soluções foram preparadas em concentração 1mM, abaixo do limite de sensibilidade biológico, que é de 10mM para o paladar doce (PFAFFMAN, 1959).

Fizemos novas medidas utilizando água Milli-Q, obtida do sistema Millipore, e água de torneira, obtida da torneira do departamento de Física Química e Biologia de Presidente Prudente, a fim de compararmos os resultados com diferentes águas.

Agradecemos aos Professores Carlos José L. Constantino, Aldo E. Job, José Alberto Giacometti, Celso Xavier Cardoso, Ana Maria Osório Araya Balan, Ana Maria Pires e Maria de Lourdes Corradi Silva do Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB) da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente (UNESP) pelas facilidades laboratoriais e auxílios oferecidos durante esta dissertação.

6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 – Crescimento dos filmes

Verificamos o crescimento de todos os filmes ultrafinos utilizados neste trabalho através da espectroscopia de UV-vis, apresentaremos os resultados obtidos com os filmes LbL de quitosana/PSS, ftalocianina/PAH, Pedot/PAH e polipirrol/PAH, contendo cinco bicamadas em cada filme depositado sobre lâminas de quartzo previamente hidrofilizadas. Utilizamos os seguintes processos para a obtenção dos resultados a seguir: (i) a cada bicamada depositada retiramos um espectro de absorção UV-vis para acompanhar o crescimento dos filmes LbL, (ii) verificamos a uniformidade da deposição através do número de camadas depositadas escolhendo um máximo da absorbância para cada filme e (iii) após a quinta bicamada o filme passou por um processo de lavagem, no qual foi submerso por 30min em água ultrapura sob agitação moderada, com o intuito de verificarmos a adesão dos filmes nas lâminas.

6.1.1 – Quitosana

Para verificarmos o crescimento do filme LbL de quitosana depositado em uma lâmina de quartzo, efetuamos um espectro de absorção UV-vis do filme, conforme a Figura19.

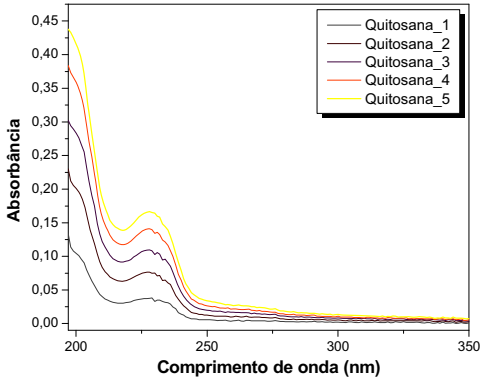
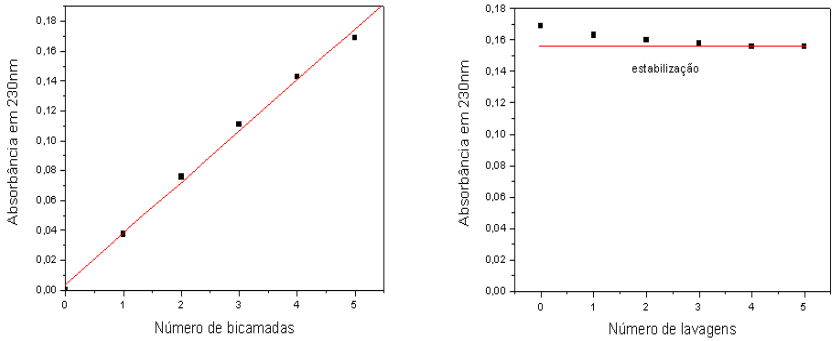


Figura 19 – Espectros de UV-vis do filme de quitosana

No gráfico da absorbância *versus* comprimento de onda acima observamos que as bandas de absorção aumentam à medida que cada bicamada é depositada, indicando o crescimento do filme. A fim de verificarmos a uniformidade da deposição do filme de quitosana, representamos o máximo da absorbância em 230nm em função do número de camadas depositadas, como ilustrado na Figura 20(a). Para um controle de fixação do filme na lâmina realizamos lavagens sucessivas e a cada intervalo retirarmos espectros de UV-vis representados na Figura 20(b).



(a) **(b)**

Figura 20 – (a) Relação entre o número de bicamadas depositadas com a absorbância em 230nm no filme LbL de quitosana/PSS. (b) Gráfico do processo das lavagens do filme LbL de quitosana/PSS contendo cinco bicamadas

A linearidade apresentada na Figura 20(a) indica que a mesma quantidade de quitosana foi depositada a cada ciclo de deposição no processo de fabricação do filme LbL. Na Figura 20(b) o ponto zero (0) no número de lavagens indica o valor da absorbância em 230nm do filme LbL recém depositado antes do início das lavagens. Após cinco lavagens no filme de quitosana observamos uma pequena queda na absorbância, de aproximadamente 3%, que se estabiliza, permitindo, portanto, sua re-utilização na "*língua eletrônica*".

6.1.2 – Ftalocianina de cobre

Efetuamos espectros de absorção UV-vis do filme LbL de ftalocianina de cobre a cada bicamada para verificarmos seu crescimento em uma lâmina de quartzo, conforme a Figura 21.

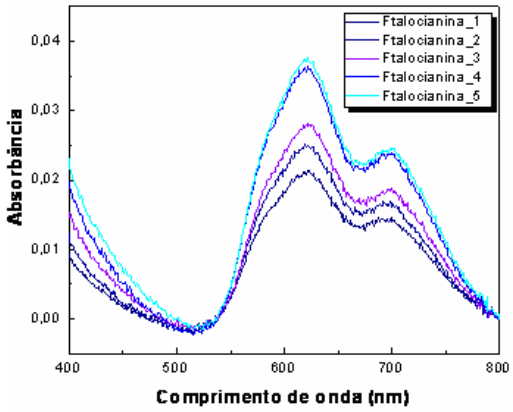
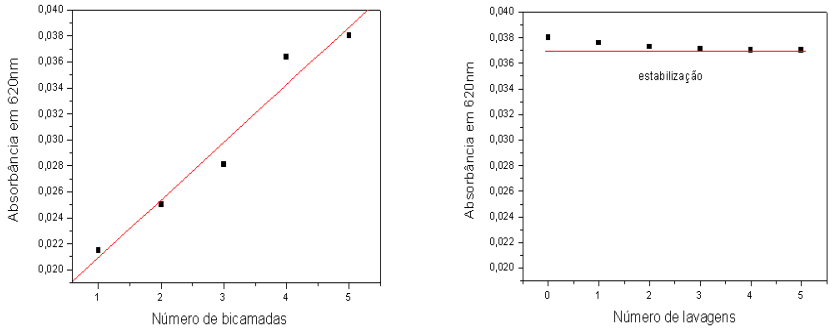


Figura 21 – Espectros de UV-vis do filme de ftalocianina de cobre

As bandas de absorção aumentam à medida que se deposita cada bicamada de ftalocianina, indicando o crescimento do filme conforme ilustrado acima. Com o intuito de verificarmos a uniformidade da deposição do filme de ftalocianina de cobre escolhemos o máximo da absorbância em 620nm em função do número de camadas depositadas, como ilustrado na Figura 22 (a). Para um acompanhamento no controle da fixação do filme na lâmina após cada lavagem descrita anteriormente utilizamos espectros de UV-vis representados na Figura 22 (b).



(a) **(b)**

Figura 22 – (a) Relação entre o número de bicamadas depositadas com a absorbância em 620nm no filme LbL de Ftalocianina/PAH. (b) Gráfico do processo das lavagens do filme LbL de Ftalocianina /PAH contendo cinco bicamadas

Na Figura 22 (a) observamos que a quantidade de material depositada acaba sendo semelhante a cada ciclo no processo de fabricação do filme LbL de ftalocianina. Novamente, o ponto zero (0) no número de lavagens na Figura 22 (b) indica o valor da absorbância em 620nm antes do inicio das lavagens, havendo uma pequena diminuição no valor da absorbância (~ 6%) após cinco lavagens do filme de ftalocianina, permitindo, também, sua re-utilização na "*língua eletrônica*".

6.1.3 – Pedot

Para verificarmos o crescimento do filme LbL de Pedot depositado em uma lâmina de quartzo, efetuamos um espectro de absorção UV-vis do filme, conforme a Figura 23.

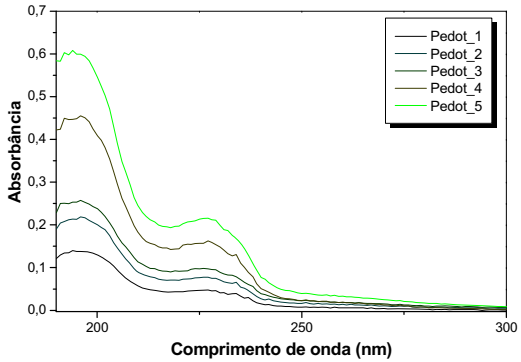
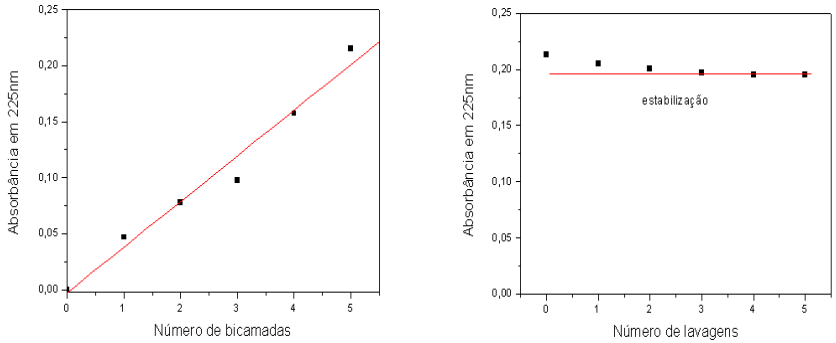


Figura 23 – Espectros de UV-vis do filme LbL de Pedot

No gráfico acima, observamos as bandas de absorção aumentando à medida que se deposita cada bicamada indicando o crescimento do filme, com resultado semelhante encontrado na literatura (SMITH, 2006). Verificamos a uniformidade da deposição do filme de Pedot através do máximo da absorbância em 225nm, em função do número de camadas depositadas, como ilustrado na Figura 24 (a). Para um controle de fixação do filme na lâmina realizamos o processo de lavagem descrito anteriormente, ilustrado na Figura 24 (b).



(a) **(b)**

Figura 24 – (a) Relação entre o número de bicamadas depositadas com a absorbância em 225nm no filme LbL de Pedot/PAH. (b) Gráfico do processo das lavagens do filme LbL de Pedot/PAH contendo cinco bicamadas

A Figura 24 (a) apresenta boa linearidade na cinética de crescimento, indicando que praticamente a mesma quantidade de Pedot foi depositada a cada ciclo no processo de fabricação do filme LbL. Na Figura 24 (b) o ponto zero (0) no número de lavagens indica o valor da absorbância em 225nm antes do inicio das lavagens. Logo após as cinco lavagens do filme de Pedot em água destilada observamos uma pequena queda na absorbância (~ 5%), que se estabiliza, permitindo assim sua re-utilização na "*língua eletrônica*".

6.1.4 – Polipirrol

Verificarmos o crescimento do filme LbL de polipirrol depositado em uma lâmina de quartzo, efetuado um espectro de absorção UV-vis do filme, conforme a Figura 25.

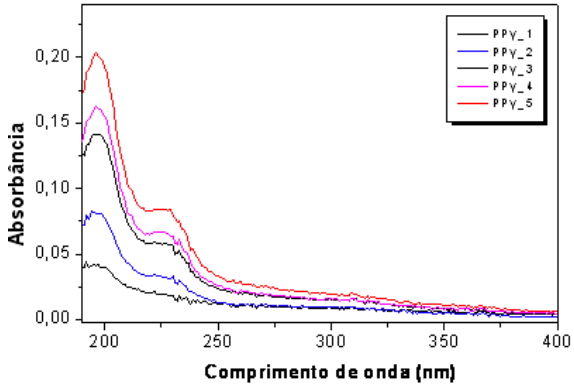
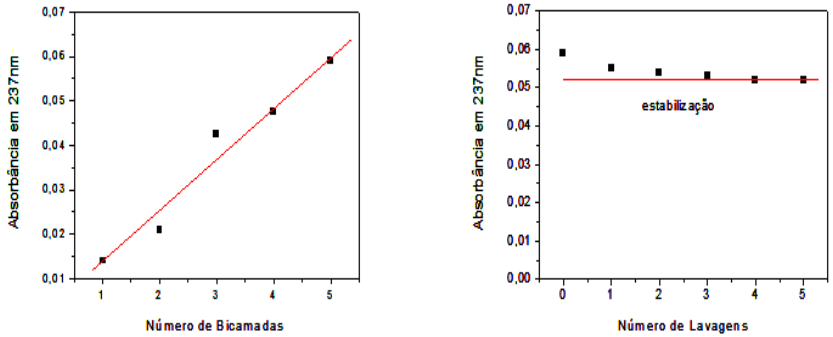


Figura 25 – Espectros de UV-vis do filme LbL de polipirrol

A fim de verificarmos a uniformidade da deposição do filme de polipirrol, representamos o máximo da absorbância em 237nm em função do número de camadas depositadas, como ilustrado na Figura 26 (a). Na Figura 26 (b) representamos um controle de fixação do filme na lâmina após cada lavagem descrita anteriormente.



(a) **(b)**

Figura 26 – (a) Relação entre o número de bicamadas depositadas com a absorbância em 237nm no filme LbL de Ppy/PAH. (b) Gráfico do

processo das lavagens do filme LbL de Ppy/PAH contendo cinco bicamadas

O aumento gradativo de absorbância na Figura 25 está relacionado ao aumento das bicamadas de Ppy/PAH. Encontramos resultados semelhantes na literatura (ZHENG, 2004). O máximo da absorção em 237nm pode ser atribuído a transições $\pi - \pi^*$ do anel da cadeia de polipirrol (ZHENG, 2004), e a linearidade apresentada na Figura 26 (a) indica que a mesma quantidade de material foi depositada a cada ciclo de deposição no processo de fabricação do filme. Na Figura 26 (b) o ponto zero (0) no número de lavagens indica o valor da absorbância em 237nm do filme recém depositado (antes do início das lavagens), e os pontos subseqüentes correspondem a cinco lavagens consecutivas. Observamos uma pequena queda (~ 6%) na absorbância logo após a primeira lavagem, mas que logo se estabiliza, permanecendo constante nas lavagens seguintes, permitindo sua re-utilização na "*língua eletrônica*".

6.2 – Medida espectroscopia de espalhamento Raman

Na realização das medidas de espectroscopia de espalhamento Raman foram caracterizados os filmes de ftalocianina tetrasulfonada de cobre, Pedot e Ppy(LB) com o objetivo de investigar possíveis interações dos filmes ultrafinos com analitos (água destilada e açúcar). Para realizarmos as medidas foram utilizados: (i) filmes recém depositados em ar, (ii) filmes imersos em água destilada e (iii) filmes imersos nas soluções de açúcar orgânico, VVHP e VHP. Os espectros estão apresentados nas Figuras 27, 28 e 29.

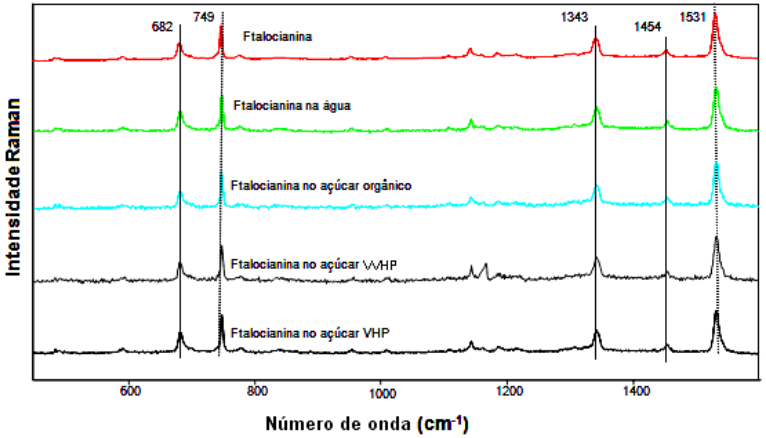


Figura 27 – Espectros de espalhamento Raman do filme de ftalocianina tetrasulfonada de cobre puro, submerso na água e em três soluções de açúcar

Podemos observar nos espectros de espalhamento Raman do filme de ftalocianina tetrasulfonada de cobre que não há interferência significativa quando imerso nas soluções de água, açúcar orgânico, açúcar VVHP e açúcar VHP, mantendo todas as bandas correspondentes ao filme de ftalocianina em ar observamos uma banda no açúcar VVHP próximo a 1200 cm^{-1} que não está relacionada com o açúcar e pode ser irreal, possivelmente devido ao *baseline* durante a medida. A banda de 1531cm^{-1} é característica do estiramento das vibrações do anel benzênico; as ligações carbono-hidrogênio são igualmente responsáveis pelo espalhamento em 1454 cm^{-1}, com modo de vibração assimétrica $C\text{-}H_3$ e a banda 1343 cm^{-1} com as vibrações modo simétrico $C\text{-}H_3$. (BALA, 2006; PENG, 2005).

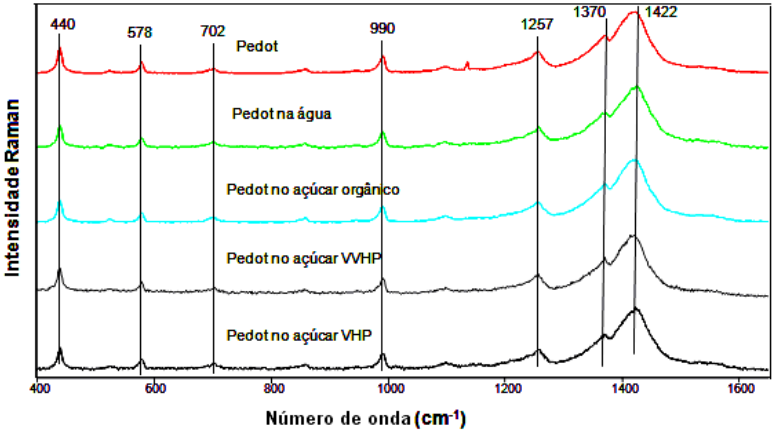


Figura 28 – Espectros de espalhamento Raman do filme de Pedot/PAH puro, submerso na água, e submerso em três soluções de açúcar

O filme de Pedot também não sofre nenhum tipo de interferência quando submerso nas soluções de água destilada, açúcar orgânico, açúcar VVHP e açúcar VHP. As bandas observadas em 1422, 1370, 1257, 990, 702, 578, 440 cm^{-1} são características do material, conforme a literatura (SAKAMOTO, 2005). A forte banda em 1422 cm^{-1} é causada pelo estiramento simétrico C=C, a banda 1370 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação C-C; em 1257 cm^{-1} temos o estiramento do anel C-C as bandas em 990 e 578 cm^{-1} correspondem à deformação do anel oxyetilênico e a banda em 702 cm^{-1} à deformação simétrica das ligações C-S-C. (GARREAU, 1999; SAKAMOTO, 2005).

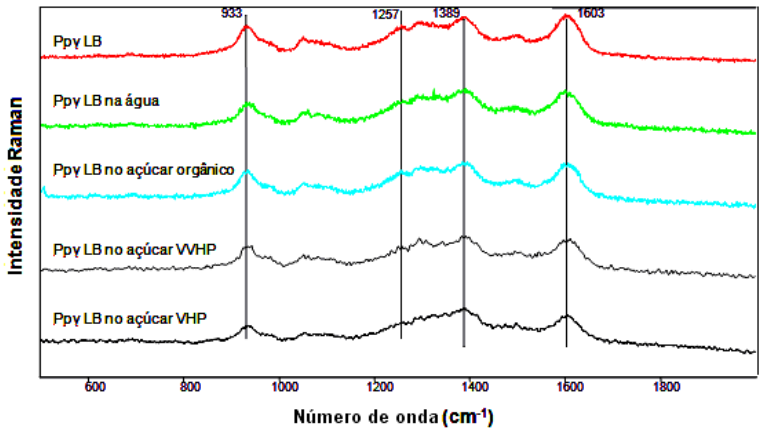


Figura 29 – Espectros de espalhamento Raman do filme de Ppy(LB) em ar, submerso na água, e em três soluções de açúcar

Novamente, observa-se que os espectros de espalhamento Raman do filme de polipirrol LB não apresentam deslocamento característicos de banda quando o material é imerso em água e nas soluções dos açúcares. As bandas observadas em 933, 1257 e 1389 cm^{-1} são atribuídas pela deformação e alongamento do anel pirrólico (YANG, 2007; MELLO, 1999). O pico em 1600 cm^{-1} é atribuído ao estiramento do C=C do PPy (YANG, 2007) .

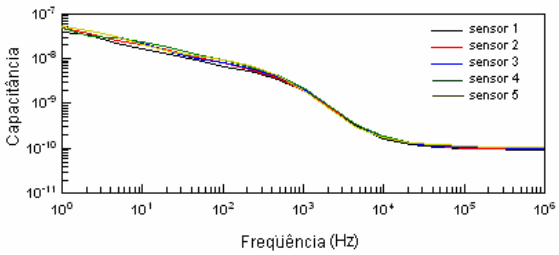
Adicionalmente, fizemos espectroscopia de espalhamento Raman nos cristais de açúcar, encontrando as seguintes bandas características: de 820 a 890 cm^{-1}, relacionada ao estiramento simétrico do C-O-C (VIEN-LIN, 1991); de 1440 a 1480 cm^{-1}, relacionadas ao estiramento O-H (OSBORNE, 1993), e em 1042 cm^{-1}, atribuída ao estiramento C-H (DUPUY, 1992; TEWARI, 2007).

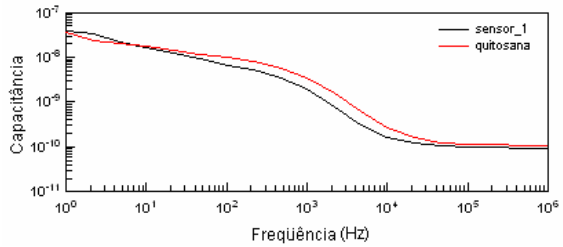
Os resultados acima indicam claramente a ausência de deslocamentos e variações nas intensidades relativas das principais bandas características dos materiais analisados, ressaltando não haver qualquer tipo de interação química e

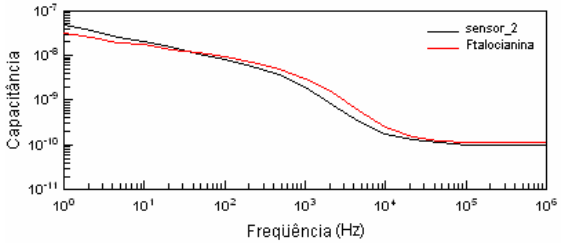
física entre os filmes que formam as unidades sensoriais e os analitos em solução, mantendo as características intrínsecas dos filmes ultrafinos fabricados.

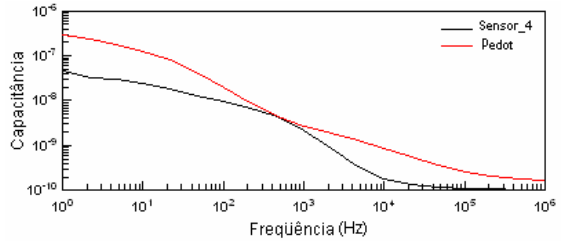
6.3 – Estudo dos sensores utilizados

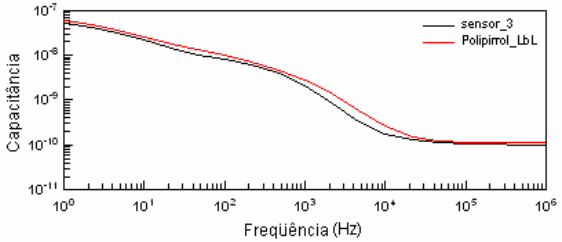
Com a intenção de verificarmos como os filmes ultrafinos afetam a resposta elétrica dos eletrodos interdigitados, foram realizadas medidas em água destilada antes e após a deposição dos filmes LbL e LB. Em todas as medidas realizadas aguardamos 30 minutos para iniciar a aquisição dos dados devido à formação da dupla-camada elétrica (RIUL, 2002a; RIUL, 2002b; RIUL, 2003), repetindo as medidas no mesmo conjunto de eletrodos após a deposição dos filmes de quitosana, ftalocianina de cobre, Pedot, Ppy(LbL) e Ppy(LB). As curvas de impedância estão ilustradas na Figura 30.




sensor_1
quitosana
Capacitância
Freqüência (Hz)


sensor_2
Ftalocianina
Capacitância
Freqüência (Hz)


Sensor_4
Pedot
Capacitância
Freqüência (Hz)


sensor_3
Polipirrol_LbL
Capacitância
Freqüência (Hz)

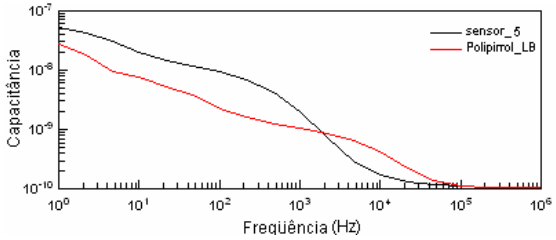


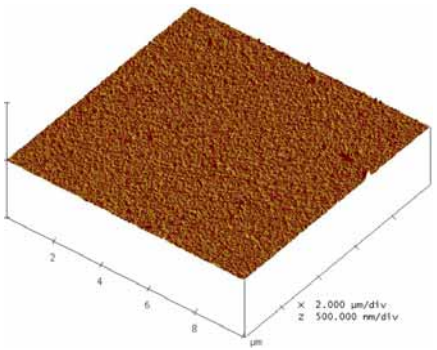
Figura 30 – Curvas de impedância dos eletrodos interdigitados antes e após a deposição dos filmes

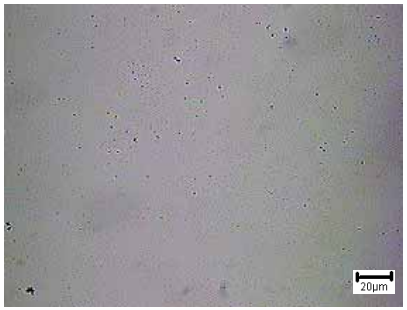
Essas curvas podem ser divididas em três regiões de freqüência: (i) de 10^0 a 10^2 (Hz) temos efeitos interfaciais devido à formação da dupla camada elétrica; (ii) de 10^3 a 10^5(Hz) a resposta elétrica é dominada principalmente pelas interações entre os analitos e os filmes recobrindo os eletrodos, e por último (iii) a geometria do dispositivo governa a resposta elétrica em altas freqüências (acima de 10^5 Hz), que deve ser a mais próxima possível para uma melhor escolha do grupo de sensores compondo o sistema para a "*língua eletrônica*" (RIUL, 2002a).

Podemos observar que em todos os casos a deposição dos filmes ultrafinos altera significativamente a resposta elétrica dos eletrodos, possivelmente devido às alterações na permissividade elétrica dos mesmos causadas pela presença dos materiais recobrindo os dígitos. Apesar das espessuras não diferirem muito entre os filmes, há grande variação de resposta devido à natureza dos materiais envolvidos. O filme de Pedot causa a maior diferença por este ser muito condutor em relação aos demais. Ressaltamos que é exatamente a diferença de resposta elétrica entre os materiais que compõem o dispositivo que possibilita o reconhecimento de diferentes sistemas líquidos analisados (RIUL, 2002a; RIUL, 2002b; RIUL, 2003).

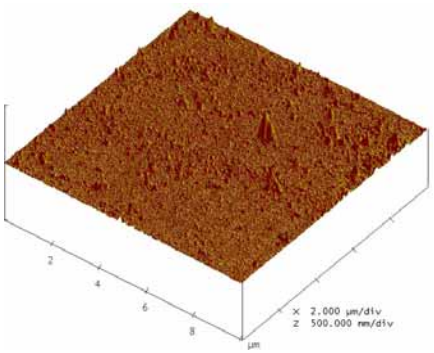
6.4 – Microscopia de força atômica e microscopia óptica

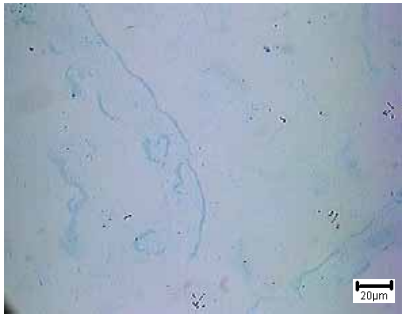
A fim de avaliarmos as características dos filmes, utilizamos as técnicas de MO e AFM (contato intermitente) para avaliarmos morfologia, rugosidade e espessura. O programa Nanoscope III foi utilizado para aquisição e análise dos dados do AFM. Todos os filmes foram depositados sobre um substrato de vidro, cuja rugosidade média (RMS, do inglês "*rough mean square*"), sem filme algum sobre sua superfície é de 1nm. A Figura 31 ilustra as micrografias e imagens ópticas dos filmes utilizados neste trabalho.



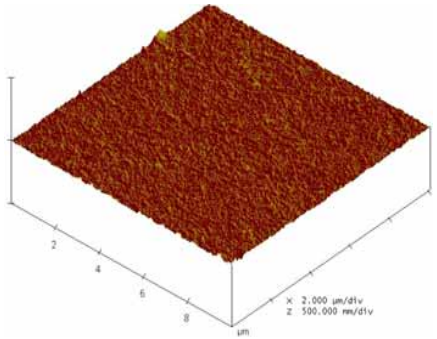


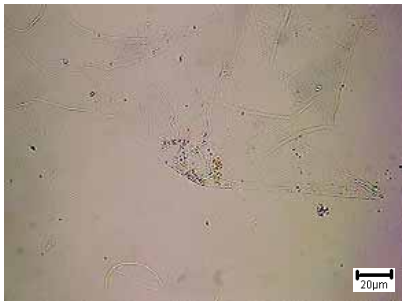
Quitosana – 3 bicamadas – espessura 16,1nm



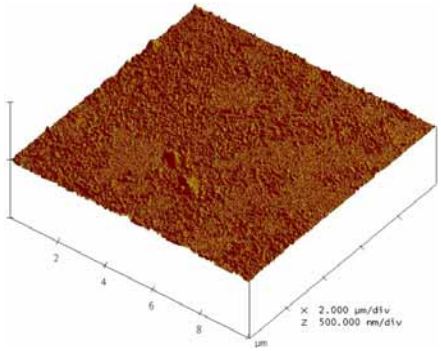


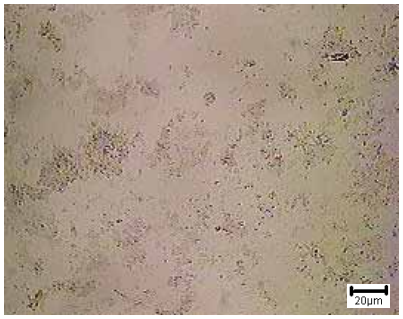
Ftalocianina tetrasulfonada de Cobre – 3 bicamadas – espessura 15,9nm



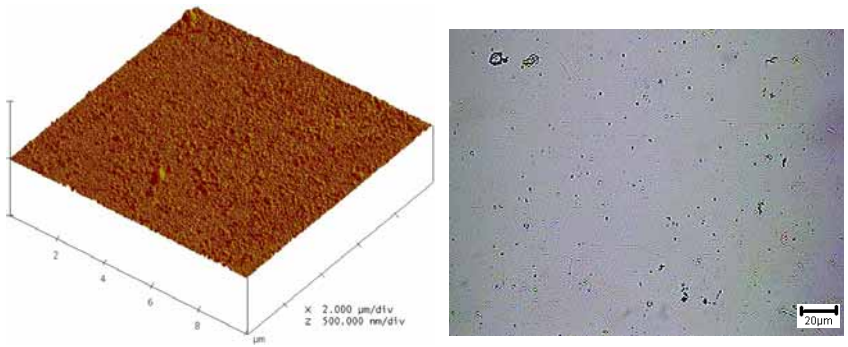


Pedot – 5 bicamadas – espessura 14,9nm





Ppy(LbL) – 5 bicamadas – espessura 24,9nm



Ppy(LB) – 7 camadas – espessura 19,5nm

Figura 31 – Micrografias AFM (esquerda) obtidas em uma área de 100 μm^2, e correspondentes imagens ópticas com aumento de 200 vezes (direita)

Para uma melhor comparação, apresentamos na Tabela 2 uma relação da rugosidade média (RMS) e espessura dos filmes analisados por AFM.

Tabela 2: Relação de rugosidade e espessura dos filmes ultrafinos utilizados.

FILMES	RMS (nm)	Esp. por bicamada (nm)	Esp. do filme (nm)
Quitosana (3 bic.)	3,3	1,021	16,1
Ftalocianina (3 bic.)	9,3	2,654	15,9
Pedot (5 bic.)	6,1	1,492	14,9
Ppy(LB) (7 cam.)	6,1	1,393 (camada)	19,5
Ppy(LbL) (5 bic.)	7,6	2,492	24,9

A menor rugosidade do filme de quitosana (rms = 3,3nm) é confirmada através da superfície mais suave e contínua, sem a presença de aglomerados ou poros, com boa integridade estrutural, confirmado em escala maior pela homogeneidade da imagem óptica. Por outro lado, o filme LbL de ftalocianina apresentou-se como o mais rugoso (rms = 9,4 nm) e formação de agregados,

corroborados na imagem óptica como algumas linhas azuis mais escuras, decorrentes da secagem do filme automontado. Entretanto, ressaltamos que isso não interfere na eficiência de utilização do filme de ftalocianina nessa aplicação sensorial. O polipirrol LB (rms = 6,1nm) mostra-se menos rugoso que o polipirrol LbL (rms = 7,7nm), pois para a deposição do filme LbL utilizamos soluções salinas que possivelmente interferem na conformação molecular da cadeia polimérica, afetando a estrutura supramolecular do filme, como observado na Figura 31. As rugosidades mais elevadas ficaram atreladas aos filmes que apresentaram maior valor da espessura de material depositado por camada. Acreditamos que uma maior presença de material acabe gerando aglomerados que de certa forma dificultam o ordenamento completamente "estruturado" do material.

6.5 – Reprodutibilidade dos sensores

Para averiguar a durabilidade e reprodutibilidade do dispositivo fizemos gráficos com as medidas de capacitância em água destilada para cada unidade sensorial utilizada. Essas águas foram medidas antes e após a imersão do dispositivo nas soluções de açúcar, e serviam como uma referência (tipo de "*baseline*") para verificarmos possíveis contaminações antes de iniciarmos novas medidas. Na Figura 32 apresentamos o resultado dos gráficos da capacitância medida em função do tempo de uso das unidades sensoriais.

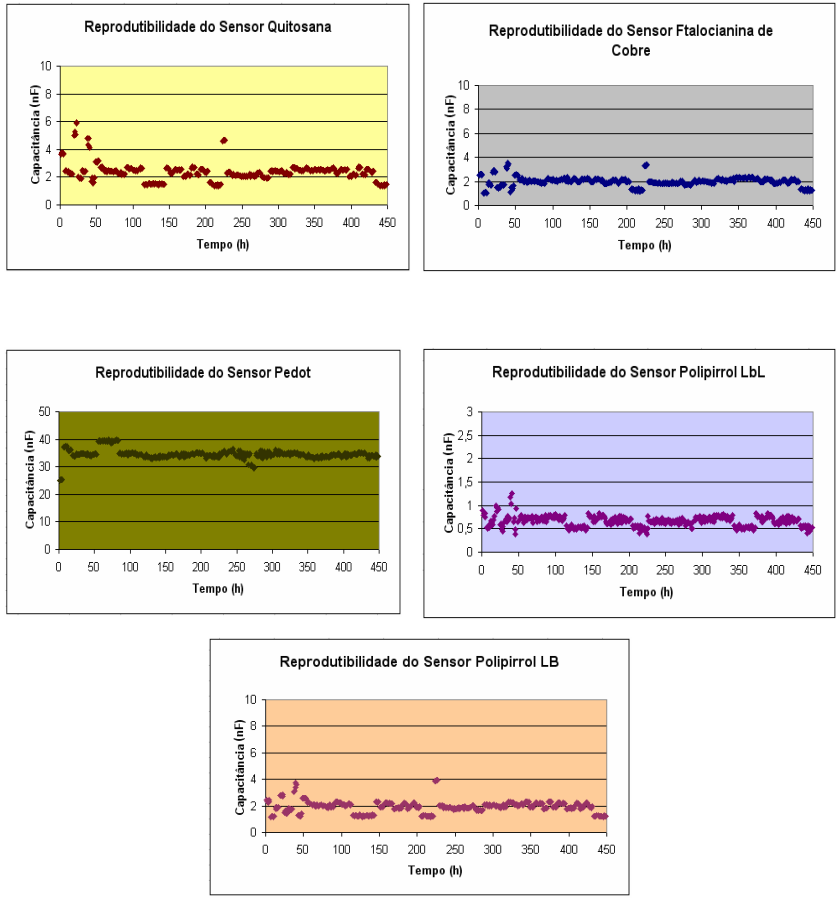


Figura 32 – Gráficos da reprodutibilidade dos sensores

Em todos os gráficos observamos uma descontinuidade nos valores da capacitância nas primeiras 50 horas de medidas, que decorre devido à testes realizados pela aluna de graduação Fernanda Migliorini, pois não podemos nos ater a um único operador quando pensamos em uma possível aplicação industrial.

Para facilitar o entendimento dos gráficos acima calculamos a média aritmética e o desvio padrão dos valores de capacitância, obtendo um valor médio da capacitância para cada unidade sensorial, através do qual determinamos a variação para mais ou para menos de cada uma. Os dados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Valores da média aritmética, do desvio padrão e da variação da capacitância para mais ou menos.

Sensor	**Média Aritmética ± Desvio Padrão**
Quitosana	(2,4 ± 0,7)
Ftalocianina de cobre	(1,9 ± 0,5)
Pedot	(34,5 ± 1,9)
Polipirrol (LbL)	(0,7 ± 0,1)
Polipirrol (LB)	(1,9 ± 0,5)

De uma forma geral, os materiais utilizados apresentam um valor médio de capacitância com o tempo de uso que precisa ser considerado dentro de uma faixa de erro, que pode ser interpretada como um intervalo de confiança. A variação observada varia de material para material, ou seja, 35% para a quitosana, 26% para a ftalocianina, 0,5% para o Pedot, 14% para o Ppy(LbL) e 26% para o Ppy(LB), o que indica fortemente os cuidados necessários para escolha dos materiais compondo o dispositivo. Algumas das possíveis causas da variabilidade encontrada estão listadas no parágrafo a seguir.

As fortes variações no início das medidas ($t < 50h$) são possivelmente devido à má lavagem dos sensores entre uma medida e outra. Adicionalmente, a quantidade de pessoas na sala de medidas atrapalhava os experimentos, pois muitas vezes esbarravam na mesa durante a estabilização, gerando distúrbios

durante a realização das medidas. Temos ainda variações na água utilizada, algumas vezes adquirida do destilador do laboratório de polímeros e outras do sistema Milli-Q (água tipo 2, que equivale à água destilada). Ressaltamos que os resultados semelhantes observados em todos os sensores utilizados devem-se ao fato das medidas serem realizadas no conjunto como um todo. Para evitar algumas dessas variações deve-se lavar bem os sensores entre as medidas e utilizar a sala em horário de pouco fluxo de pessoas; quanto a água procurar retirá-la de um mesmo aparelho, pois assim ocorrerá menor variação.

6.6 – Análise térmica

Realizamos as medidas de análise térmica com as amostras de açúcar fornecidas pela usina Univalem com o intuito de verificar suas propriedades térmicas quando comparadas à sacarose comercial, e se essas técnicas são capazes de diferenciar os tipos de açúcar como conseguimos com as medidas elétricas.

6.6.1 – DSC

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas a fim de verificarmos o comportamento térmico de cada tipo de açúcar fornecido pela Usina UNIVALEM, juntamente com uma amostra de sacarose comercial da marca Vetec, apresentados na Figura 33.

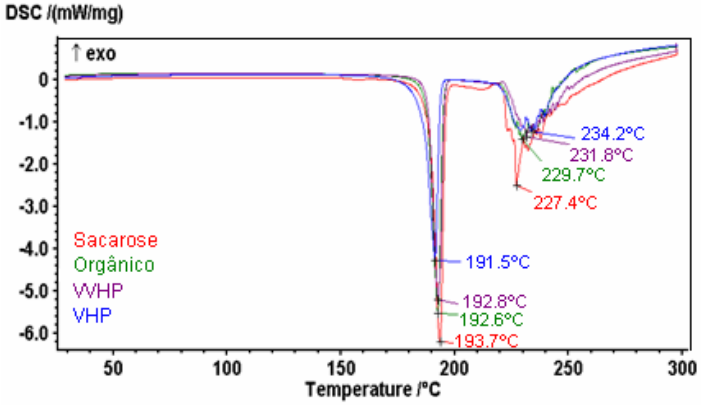


Figura 33 – DSC dos três tipos de açúcares e da sacarose comercial

Observamos um comportamento semelhante em todas as amostras analisadas, já que o ponto de fusão para todas na reação endotérmica está em torno de ~ 192ºC, seguida de outra reação endotérmica de decomposição das amostras na qual podemos observar um deslocamento de temperatura em torno de 232°C, semelhante à literatura (GERMANO, 2006). A única diferença observada está em uma pequena variação na intensidade e deslocamento dos picos das amostras para as reações endotérmicas em torno de 192ºC. Acreditamos que isso decorra da diferença de qualidade entre as amostras, pois quanto menor o deslocamento, mais pura a amostra.

6.6.2 – TG e DTG

Utilizamos medidas de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) com o intuito de verificar a perda de massa do açúcar, apresentados na Figura 34.

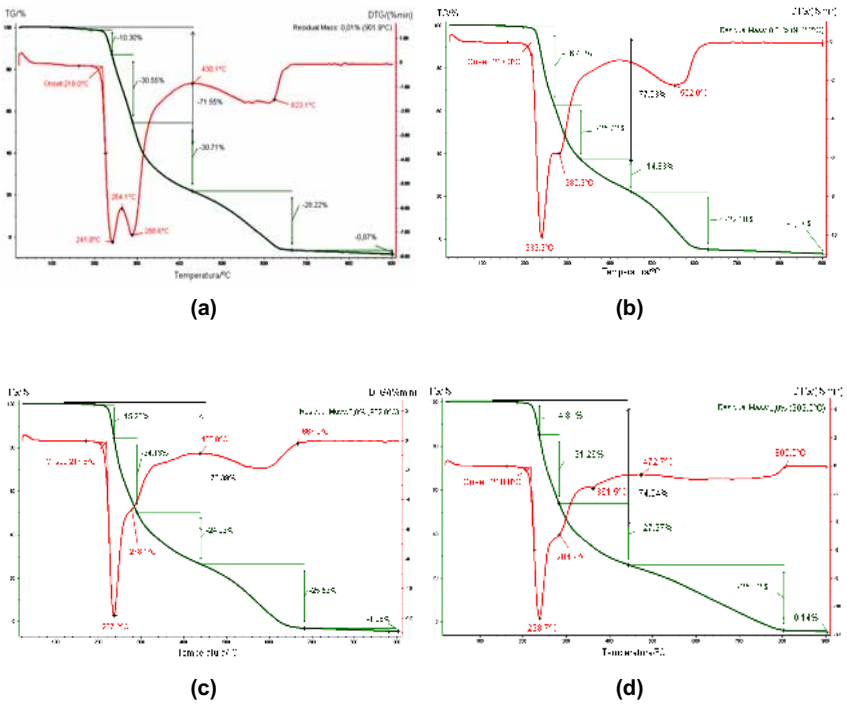


Figura 34 – TG e DTG das seguintes amostras: (a) sacarose comercial, (b) açúcar orgânico, (c) açúcar VVHP, (d) açúcar VHP

O açúcar é essencialmente composto por material orgânico, como glicose (2-4%), sacarose (70-88%), frutose (2-4%), sais de ácidos inorgânicos e orgânicos, proteínas, amido, goma, ceras e gorduras (QUINÁIA, 2000). Nas curvas de TG podemos observar boa estabilidade térmica em todas as amostras, não sofrendo nenhuma perda de massa até aproximadamente 215ºC. Observamos também grande semelhança nos gráficos (a), (b) e (c) da Figura 34, que correspondem às amostras de melhor qualidade. A Fig. 34 (d) indica que o açúcar VHP precisa de

uma temperatura de maior (805ºC) para ser completamente incinerado, e isso se deve ao fato de ser o açúcar contendo maior quantidade de impurezas (menor qualidade), isto é, pol mais baixa e cor ICUMSA mais alta. Todas as amostras em 450ºC perderam praticamente mais de 70% de massa, que está associada a componentes orgânicos do açúcar, como, por exemplo, o amido que se volatiliza em aproximadamente 310ºC (AGGARWAL, 1999). Nenhuma das amostras apresenta resíduos consideráveis após 900ºC.

6.7 – Medidas impedância elétrica

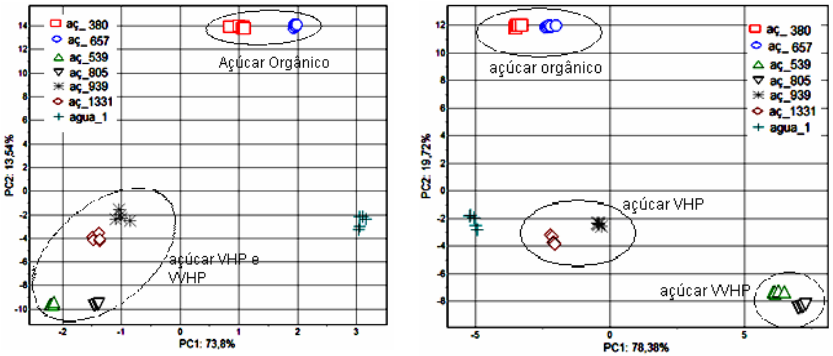
Para a realização das medidas de impedância elétrica foram selecionadas amostras previamente analisadas no laboratório industrial da usina Univalem, descritas nas tabelas abaixo em função da Cor ICUMSA, Pol, Brix e a transmitância em 420nm. Na Tabela 4 encontram-se os três tipos de açúcares fabricados pela usina Univalem.

Tabela 4: Tipos de açúcares fornecidos pela Univalem.

Tipo de açúcar	Cor	Pol	% Brix	Trans 420nm
Orgânico	380	99,6	39,4	66,49
	657	99,2	38,5	50,72
VVHP	539	99,5	29,70	65,66
	805	99,1	54,45	29,50
VHP	939	98,9	49,36	29,3
	1331	98,9	29,1	36,65

O pH das soluções analisadas foi corrigido, pois a análise da cor no laboratório industrial é feita em pH = 7 para evitar que as soluções sofram algum tipo

de redução ou oxidação (DETERMINAÇÃO, 2005). Para observarmos como essa correção é importante, realizamos um comparativo em relação ao pH dos três tipos de açúcar na Figura 35.



(a) **(b)**

Figura 35 – Amostras da Tabela 4, (a) sem correção de pH, (b) com pH = 7

Observamos que em ambos os casos o dispositivo consegue separar as amostras através dos grupos formados nos gráficos PCA. Por exemplo, a amostra com coloração 380 fica próxima daquela com coloração 657, porém, ambas são açúcares orgânicos. O mesmo ocorre com os açúcares VVHP nas cores 539 e 805, e VHP nas cores 939 e 1331, cuja correlação ficou mais acentuada após a correção de pH (melhor separação entre as amostras analisadas). A soma da PC1 com PC2 no gráfico sem correção de pH é 87,34%,enquanto que com a correção de pH a soma de PC1 com PC2 é de 98.1%, ou seja, confirma a maior correlação entre as amostras quando o pH das soluções é corrigido. Esse comportamento foi observado

em todos os casos analisados, e pela melhoria obtida apresentaremos a partir daqui PCAs com correção de pH = 7 apenas.

Na Tabela 5 encontra-se a descrição do açúcar orgânico fornecido pela usina Univalem. Ressaltamos que é o mesmo tipo de açúcar, porém com cores distintas.

Tabela 5: Características do açúcar orgânico produzido na Univalem.

Cor	Pol	% Brix	Trans 420nm
372	99,6	39,4	67,46
380	99,6	39,4	66,49
618	99,3	38,4	52,88
657	99,2	38,5	50,72

A Figura 36 ilustra o resultado PCA da medida realizada pela "*língua eletrônica*" do mesmo tipo de açúcar orgânico, variando apenas sua cor, como indicado na Tabela 5.

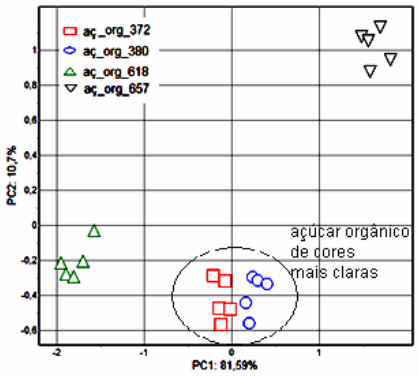


Figura 36 – Amostras da Tabela 5, em pH = 7

Observa-se que o dispositivo consegue separar cada uma das amostras, apesar da semelhança entre as amostras 618 e 657. Na Figura 36, as cores mais claras se agrupam no centro, com a cor 618 à esquerda das mais claras, e bem afastada no canto superior direito a cor mais escura 657, com boa correlação entre as amostras (PC1+PC2 = 92,29%).

Na Tabela 6 encontra-se a descrição do açúcar VVHP fabricado pela usina Univalem.

Tabela 6: Características do açúcar VVHP produzido na Univalem.

Cor	Pol	% Brix	Trans 420nm
496	99,5	29,9	68,09
579	99,5	29,7	64,24
681	99,3	29,8	58,66
754	99,3	29,6	55,89
817	99,3	29,9	52,93

A Figura 37 ilustra o resultado PCA da medida realizada pela "*língua eletrônica*" do mesmo tipo de açúcar VVHP, variado apenas sua cor, como indicado na Tabela 6.

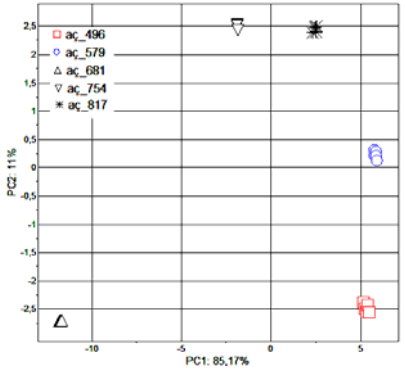


Figura 37 – Amostras da Tabela 6, com pH = 7

Novamente, observa-se que a "*língua eletrônica*" é capaz de separar amostras do mesmo tipo de açúcar de diferentes cores, que tem valores de Brix e pol muito semelhantes com boa correlação (PC1+PC2 = 96,17%).

Na Tabela 7 encontram-se as características do açúcar VHP fabricado pela Usina Univalem.

Tabela 7: Características do açúcar VHP produzido na usina Univalem.

Cor	Pol	% Brix	Trans 420nm
939	98,9	49,36	29,3
1099	99,1	29,7	42,84
1258	98,9	29,1	38,74
1331	98,9	29,1	36,65
1759	98,7	29,5	26,02

A Figura 38 ilustra o resultado gerado pelo PCA das medidas realizadas pela "*língua eletrônica*" em um mesmo tipo de açúcar (VHP), variado apenas sua coloração.

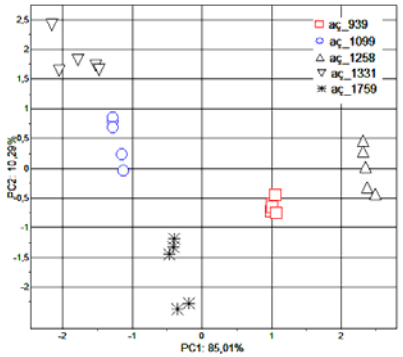


Figura 38 – Amostras da tabela 7, com pH = 7

Observa-se claramente que as amostras foram identificadas e separadas. Entretanto, ressaltamos que nem sempre é possível atribuirmos alguma característica física ou química às Componentes Principais, pois muitas vezes vários fatores estão atrelados em uma única Componente Principal. Neste caso, a própria produção deste açúcar sofre com a variedade de cana, desde o plantio até sua industrialização, recebendo ainda produtos químicos que certamente contribuirão para uma maior variabilidade nos resultados (MOREIRA, 2007).

Na Tabela 8 indicamos as características do açúcar VVHP na cor 660, fabricado pela usina Univalem em dias distintos.

Tabela 8: Características do açúcar VVHP com mesma coloração, fabricado em dias distintos na usina Univalem.

Cor	Pol	% Brix	Trans 420nm
660_1	99,2	29,8	59,96
660_2	99,3	29,8	59,77
660_3	99,4	29,8	60,13

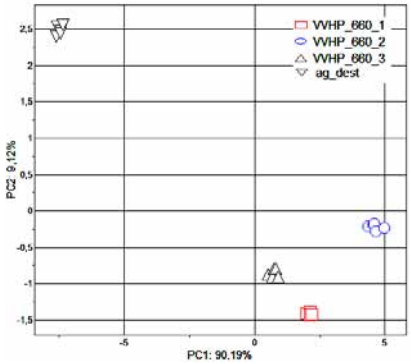


Figura 39 – Amostras da Tabela 8, com pH = 7

Observamos na Figura 39 que o sensor consegue distinguir amostras aparentemente idênticas, que se agrupam no canto inferior direito do gráfico, com maior separação delas em relação à água destilada.

Em todos os casos analisados verificamos uma melhora significativa na correlação das amostras com a correção de pH, e que apesar da alta correlação obtida na Análise de Componentes Principais, tivemos dificuldades na atribuição de características como coloração ou % de Brix à PC1 ou PC2. De qualquer maneira, apesar de iniciais, os resultados indicam claramente que o dispositivo possui a habilidade de distinguir amostras aparentemente idênticas, como indicado na Tabela

8, aumentando seu potencial de aplicação como ferramenta auxiliar para avaliação rápida das amostras de açúcar produzidas na usina açucareira.

Na Tabela 9 indicamos características de amostras do açúcar VVHP, muito semelhantes entre si de acordo com a Pol e % Brix.

Tabela 9: Características do açúcar VVHP, fabricado na usina Univalem.

Cor	Pol	% Brix	Trans 420nm
496	99,5	29,9	68,09
579	99,5	29,7	64,24
681	99,3	29,8	58,66
754	99,3	29,6	55,89
817	99,3	29,9	52,93

Na Figura 40 apresentamos os resultados gerados pelo PCA das medidas realizadas pela "*língua eletrônica*" com as amostras da Tabela 9.

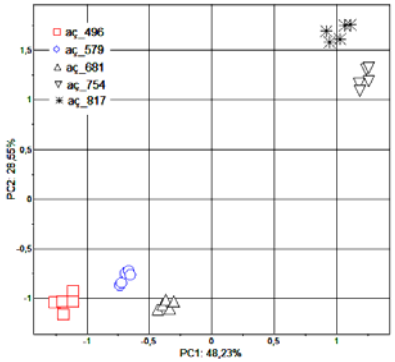


Figura 40 – Amostras da Tabela 9, com todos os sensores

Apresentamos na Figura 41 os resultados gerados pelo PCA das medidas realizadas pela "*língua eletrônica*" excluindo o sensor de quitosana.

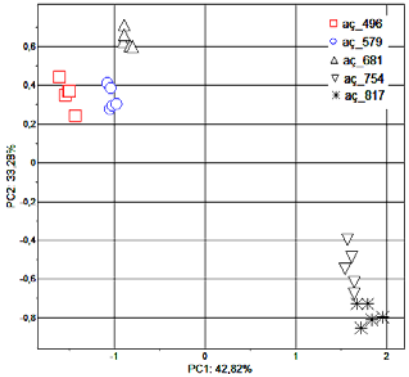


Figura 41 – Amostras da Tabela 9, sem o sensor do filme de quitosana

Na Figura 42 apresentamos os resultados gerados pelo PCA das medidas realizadas pela "*língua eletrônica*" excluindo o sensor de ftalocianina tetrasulfonada de cobre.

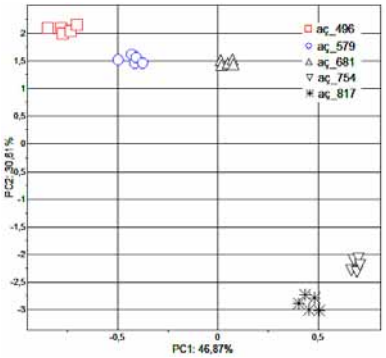


Figura 42 – Amostras da Tabela 9, sem o sensor do filme de ftalocianina tetrasulfonada de cobre

Na Figura 43 temos os resultados gerados pelo PCA das medidas realizadas pela "*língua eletrônica*" excluindo o sensor de Pedot.

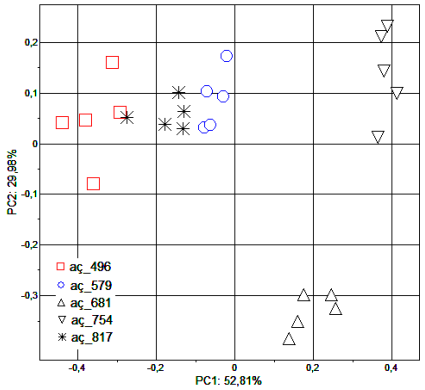


Figura 43 – Amostras da Tabela 9, sem o sensor do filme de Pedot

Os resultados gerados pelo PCA das medidas realizadas pela "*língua eletrônica*" excluindo o sensor de polipirrol LbL são apresentados na Figura 44.

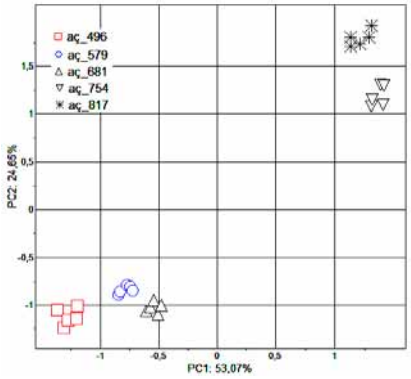


Figura 44 – Amostras da Tabela 9, sem o sensor do filme de Ppy(LbL)

Apresentamos a Figura 45 com os resultados gerados pelo PCA das medidas realizadas pela "*língua eletrônica*" excluindo o sensor do filme de polipirrol LB.

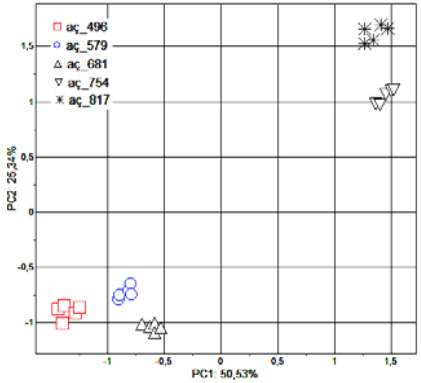


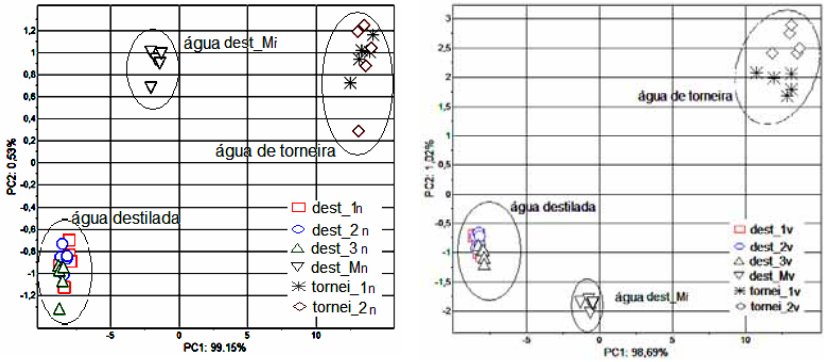
Figura 45 – Amostras da Tabela 9, sem o sensor do filme de Ppy(LB)

Apesar da semelhança entre os gráficos PCA na ausência dos filmes Ppy(LB) e Ppy(LbL), a % total de correlação (soma de PC1 com PC2) é diferente entre eles (Figuras 44 e 45). A variação individual atribuída à ausência de cada filme utilizado, com uma % total de correlação independente em cada caso analisado acima, confirma de uma maneira grosseira a seletividade cruzada do conjunto adotado, ou seja, cada unidade sensorial contribui de forma diferente para a resposta global do dispositivo. Em particular, o filme de Pedot é o que mais interfere na correlação das medidas, e estudos recentes o avaliam como um bom sensor para a "*língua eletrônica*" aplicada à análise de matrizes de alimento (MARTINA, 2007). Isso possivelmente está atrelado a uma maior sensibilidade no sinal elétrico devido a pequenas flutuações no sistema de medida, que é uma característica própria do material em questão.

6.7.1 – Comparando dois conjuntos de sensores

Uma preocupação constante era como seria a resposta do dispositivo se precisássemos de um novo conjunto de sensores, ou apenas trocar uma das unidades sensoriais, já que tínhamos uma boa separação das amostras. Para verificarmos a reprodutibilidade do conjunto de sensores que compõe a "*língua eletrônica*" depositamos todos os filmes em condições semelhantes a dos sensores já usados, em eletrodos novos, realizando algumas medidas simultâneas com o conjunto novo e o usado a 20ºC, aguardando 30mim para iniciarmos as medidas, lavando os sensores entre cada medida por no mínimo 15mim antes de iniciarmos novas medidas, todas as soluções com pH=7.

Na Figura 46 comparamos três tipos de águas (i) destilada (dest_M) retirada do sintema Milli_Q, (ii) destilada (dest), proveniente do destilador do laboratório de polimeros e (iii) de torneira, retirada da torneira do DFQB.



(a) **(b)**

Figura 46 – PCA dos dois conjuntos: (a) novos, (b) usados

Observamos que tanto os sensores novos quanto os usados separam bem as diferentes amostras de água, como também agrupam as semelhantes, com a soma (PC1 + PC2) para os sensores novos de 99,68%, e 99,71% para os usados.

Comparando agora amostras dos três tipos de açúcares fornecidos pela Univalem obtivemos os gráficos PCAs ilustrados na Figura 47.

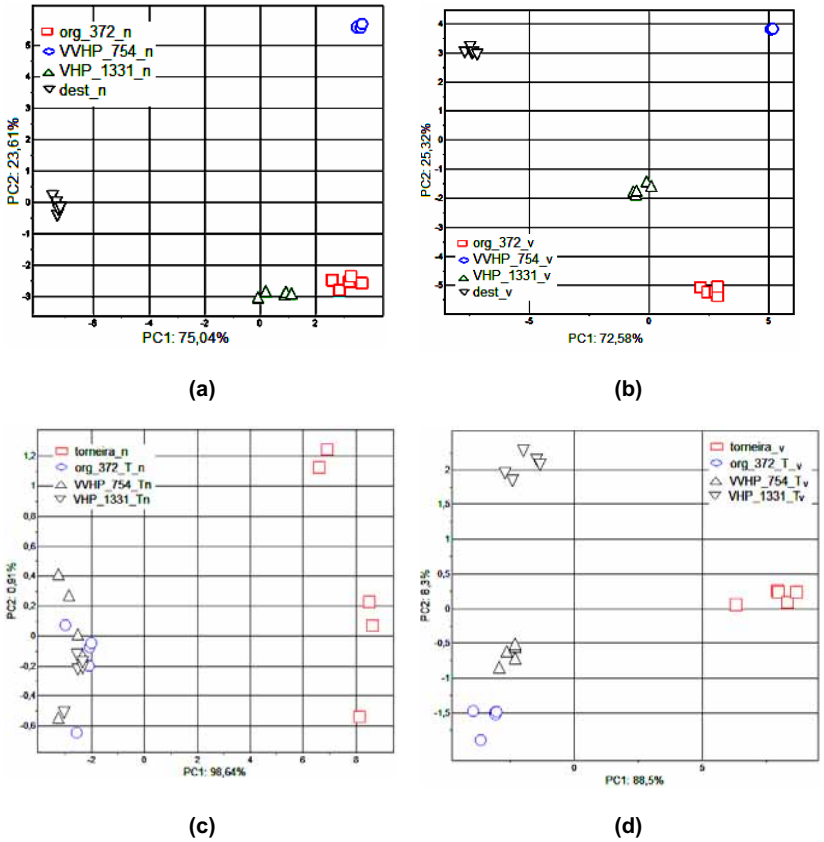
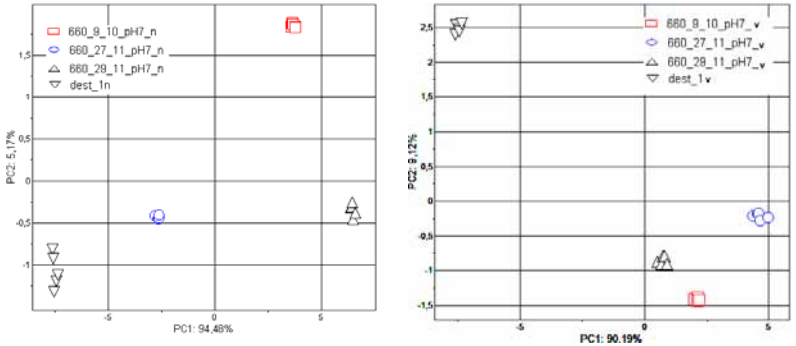


Figura 47 – PCAs comparativos, (a) sensores novos com as soluções de açúcar em água destilada; (b) sensores usados com as soluções de açúcar em

água destilada; (c) sensores novos com as soluções de açúcar em água de torneira e (d) sensores usados com as soluções de açúcar em água de torneira

Ambos os conjuntos separaram bem todas as amostras de água destilada, com semelhanças interessantes como a proximidade dos açúcares orgânico e VHP no canto inferior direito nos gráficos (a) e (b) da Fig. 47, as somas (PC1 + PC2) muito próximas, 98,65% para o conjunto novo, e 97,90% para o conjunto velho. Já para a água de torneira a separação entre as amostras não foi muito boa, mesmo com correção de pH=7 e após os 30 minutos de estabilização. As amostras de açúcar ficam um pouco embaralhadas, e a soma das principais componentes apresenta valores mais distantes do que nos demais resultados apresentados, ou seja, 99,55% para o novo e 96,8% para o usado. Essas diferenças são previsíveis, pois a água de torneira tem muitos íons, que afetam fortemente a correlação entre as amostras.

Na Figura 48 apresentamos a comparação dos dois conjuntos de sensores para amostras de açúcar com mesma cor, fabricada em dias distintos.



(a) **(b)**

Figura 48 – PCAs da mesma cor e tipo de açúcar fabricado em dias distintos na água destilada (a) Sensores novos; (b) Sensores usados

Observando as medidas acima percebemos claramente que os dois sensores separam as amostras de açúcar da água destilada, com bastante semelhança entre a soma (PC1 + PC2) nos dois casos, ou seja, 99,65% para o conjunto novo e 99,31% para o usado. Entretanto, ressaltamos que apesar dessas semelhanças, o sensor usado agrupa melhor as amostras de açúcar que o conjunto novo. Uma possível explanação pode ser diferenças intrínsecas ao próprio processo de fabricação dos filmes ultrafinos, que podem ser facilmente corrigidas por métodos computacionais, se pensarmos em usos práticos de aplicação na usina.

7 – CONCLUSÃO

Os objetivos deste trabalho foram alcançados através dos resultados obtidos com as medidas de impedância elétrica, que indicam a eficiência da "*língua eletrônica*" em diferenciar com facilidade os tipos de açúcar produzidos na UNIVALEM, distinguindo também açúcares similares tendo apenas cores IMCUSA diferentes. Ressaltamos que o fato do açúcar ser uma substância não eletrolítica dificulta grandemente esse tipo de avaliação em dispositivos semelhantes que utilizam outras técnicas de medidas, como potenciometria ou voltametria cíclica. Mesmo com as amostras diluídas abaixo do limite de sensibilidade biológico, o dispositivo consegue boa separação de amostras tendo um mesmo paladar, e com a correção de pH = 7 obtém-se maior correlação dos açúcares avaliados.

O crescimento dos filmes foi acompanhado através de espectroscopia de absorção UV-vis, resultando em filmes ultrafinos com crescimento linear e pouca remoção depois das lavagens sucessivas, indicando a reutilização para a "*língua eletrônica*". Uma análise mais detalhada dos filmes foi possível graças às medidas de AFM e MO. A espectroscopia de espalhamento Raman indicou não haver nenhuma interação entre os filmes utilizados como transdutores e os analitos.

Uma preocupação constante era como seria a resposta do dispositivo se precisássemos de um novo conjunto de sensores, ou trocar apenas uma das unidades sensoriais, já que tínhamos uma boa separação das amostras. A comparação entre um conjunto novo e o usado de unidades sensoriais indicou com sucesso a reprodutibilidade do sensor, com boa semelhança na resposta gráfica e correlação das amostras analisadas.

A durabilidade de cada unidade sensorial foi testada através das medidas de capacitância em água destilada em função do tempo de uso (~ 450h), e mesmo apresentando uma variabilidade detectada entre as unidades sensoriais, os resultados foram animadores. Haja vista as dificuldades que as indústrias açucareiras da região têm para classificação rápida do açúcar produzido, os resultados apresentados elevam o potencial de aplicação da "*língua eletrônica*" como forte ferramenta de apoio nesse tipo de avaliação.

Mesmo com os resultados obtidos nessa pesquisa, ainda é necessário um aprimoramento da "*língua eletrônica*" para assim podermos alcançar resultados com mais precisão e permitir uma aplicação real na indústria. É preciso criar um banco de dados das amostras de açúcar classificando-as pela cor; realizar testes com novos filmes para determinar um conjunto que melhor correlacione as amostras de açúcares, testar sensores que apresentem menor sensibilidade a ruídos.

Portanto, a pesquisa realizada serve para comprovar que a "*língua eletrônica*" é uma ferramenta eficaz para aplicação industrial, com a ressalva de que essa tecnologia ainda necessita de alguns avanços para viabilizar sua comercialização.

8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerimos para trabalhos futuros, como continuidade do trabalho iniciado:

(i) a repetição das medidas com eletrodos tendo menor número de dígitos, pois a sensibilidade excessiva do dispositivo pode atrapalhar a correlação de amostras semelhantes;

(ii) aplicação de outros métodos de análise como lógica fuzzy, redes neurais artificiais e algoritmos genéticos para avaliação dos dados obtidos;

(iii) avaliar um número maior de amostras (outros tipos de açúcar) para facilitar a aplicação de outros métodos de análise estatística e/ou computacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWAL, P**. Degration of a starch based polymer studied using thermal analysis.** Thermochimica Acta, vol. 340 – 341, pág. 195 – 203, 1999.

ATKINS, P. W. **"Físico-Química"***,* vol. 2, 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1999.

BALA, W; et al. **Temperature dependence of FT-IR absorption and Raman scattering of copper phthalocyanine thin layers deposited on silicon substrate.** Journal of Molecular Structure vol. 782, pág 177–182, 2006.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications.** Ed. John Wiley and Sons, New Jersey, 2005.

BEULLENS, K.; et al. **Analysis of tomato taste using two types of electronic tongues**. Sensors and Actuators B, vol.131, pág. 10 – 17, 2008.

CABRAL, F.P.A. **"Desenvolvimento de instrumentação para uso em língua eletrônica",** Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos /USP, 2006.

CAICEDO, A.; ROPER, S.D. **Taste receptor cells that discriminate between bitter stimuli.** Science**,** vol. 291, pág. 1557 - 1560, 2001.

CAICEDO, A.; KIM, K. N.; ROPER, S. D. **Individual mouse taste cells respond to multiple chemical stimuli**. Journal of Physiology, vol. 544, nº 2, pág. 501-509, 2002.

CALVO, D.; DEL VALLE, M. **Simultaneous titration of ternary alkaline–earth mixtures employing a potentiometric electronic tongue**. Microchemical Journal vol. 87, issue 1, pág. 27 - 34, October 2007.

CALVO, D. et al. **Use of pulse transient response as input information for an automated SIA electronic tongue.** Sensors and Actuators B. vol. 131 pág. 77 – 84, February 2008.

CANEVAROLO, S.V.Jr. **Ciência dos Polímeros**. Ed. Artlider, 2002.

CIENFUEGO, F, VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Ed. Interciência, 2000

CLAESSON, M.; NINHAM, B.W. **pH-Dependent Interactions between Adsorbed Chitosan Layers**. Langmuir vol. 8, pág. 1406 - 1412, 1992.

CLARK, L.; HAMMOND, P.T. **Engineering the Microfabrication of Layer-by-Layer Thin Films.** Advanced Materials, vol. 10, issue 18, pág. 1515 - 1519, 1998.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO A. C.; QUEIROZ D. C. **Quitosana: A fibra do futuro**, cap.3. ed. PADETEC, Ce, 1999.

DECHER, G. **Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites.** Science, vol. 277, nº 5330, pág. 1232 - 1237, 1997.

DETERMINAÇÃO DA COR ICUMSA EM AÇÚCAR, **Doc nº CTC-LA-MTI-007**, versão 01. pág. 02 - 13 , 03 de janeiro de 2005.

DINI, D.; HANACK, M. **Phthalocyanines as materials for advanced technologies: some examples.** Journal of Porphyrins and Phthalocyanines vol. 8, issue 07**,** pág. 915, 2004.

DUPUY, N; et al. **Determination of sugars and organic acids in fruit juices by FT Mid-IR investigation of dry extract**. Applied Spectroscopy, vol**.** 46, pág 860, 1992.

DURAN, N.; MATTOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C. **Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação**, ArtLiber, 2006.

DYMINSKI, D.S. et al. **Correlation between human panel and electronic tongue responses on the analysis of commercial sweeteners**, Sensor Letters, vol. 4, nº 4, pág. 403 - 408, 2006.

EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análise Química**.Ed. Edgard Blücher LTDA. vol.II, 2002

FELISBERTI, M.I. **Introdução à Análise Térmica de Materiais**. Pesquisa no site: <http://gppol.iqm.unicamp.br/QF573.PDF> em 20 de junho de 2008.

FERNANDES, A.C. **Cálculos na agroindústria da cana-de-açúcar**. 2ª ed. Piracicaba, STAB - Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, 2003.

FERREIRA, M. et al. **High-Performance Taste Sensor Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex.** Anal. Chem., vol. 75, nº 4, pág. 953 - 955, 2003.

FERREIRA, M. et al. "Layer-by-Layer and Langmuir- Blodgett Films from Nanoparticles and Complexes", In: **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. Edited by H. S. Nalwa.

FERREIRA, M. et al. **Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de langmuir e langmuir-blodgett (lb).** Química Nova, vol. 28, nº 3, pág. 502 - 510, 2005.

GARREAU, S.; et al. **In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT).** Macromolecules vol. 32, pág. 6807 – 6812, 1999

GEIGER, F. et al. **Electroluminescence from oligothiophene-based light-emitting devices**. Advanced Materials vol. 5, issue 12, pág. 922 - 925, 1993.

GERMANO, M.A. et al. **Abordagem metrológica da variabilidade do ponto de fusão da sacarose de cana-de-açúcar utilizando DSC.** V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – V CBRATEC - 2006

GREENHAM, N.C. et al. **Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities**. Nature, vol. 365, pág. 628 - 630. 1993.

GUTÉS A, CESPEDES F, DEL VALLE M. **Electronic tongues in flow analysis.** Analytica Chimica Acta, vol. 600, issue 1, pág. 90 - 96, 2007.

GUTIÉRREZ, M. et al. **Application of a potentiometric electronic tongue to fertigation strategy in greenhouse cultivation.** Computers and Electronics in Agriculture, vol. 57, issue 1, pág. 12 - 22, May 2007.

HOLMIM, S. et al. **A hybrid electronic tongue**. Analytica Chimica Acta, vol. 406, issue 2, pág. 147 - 157, 2000.

JIAN-GING CHEN; HUNG-YU WEI; KUO-CHUAN HO. **"Using modified poly(3,4-ethylene dioxythiophene): Poly(styrene sulfonate) film as a counter electrode in dye sensitized solar cells".** Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 91, issues 15 -16, pág. 1472 - 1477, September 2007.

KANTOR, D.B.; et al. **Electronic tongue for sensing taste changes with apricots during storage**. Sensors and Actuators B, vol 131, pág. 43 – 47, 2008.

KAYUMBA, P.C. et al. **Quinine sulphate pellets for flexible pediatric drug dosing: Formulation development and evaluation of taste-masking efficiency using the electronic tongue.** European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**,** vol. 66, issue 3, pág. 460 - 465, June 2007.

KEMPA, A.; DOBROWOLSKI, J. **Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms**. Canadian Journal of Chemistry. vol. 66, pág. 2553, 1988.

KIRCHMEYER, S.; REUTER, K. **Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)** J Mater Chem, vol. 15, pág. 2077 – 2088, 2005.

LEGIN, A. et al. Evaluation of **Italian wine by the electronic tongue: recognition, quantitative analysis and correlation with human sensory perception**. Analytica Chimica Acta, vol. 484, issue 1, pág. 33 - 44, 2003.

LEITEMPERGHER, N.; CIM, C.J. **"Pesquisa da cesta básica",** Procon. Disponível em <http://200.215.113.41/novo/site/imagens/conteudo/File/cesta_basica_2008.pdf>, acessado em 06 de agosto de 2008.

LEZNOFF, C.C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines**: **Properties and Applications**, vol. 1, VCH Publishers, New York, 1989.

LI, W.; PICKARD, M.D.; BETA, T. **Evaluation of Antioxidant Activity and Electronic Taste and Aroma Properties of Antho-Beers from Purple Wheat Grain**. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, vol. 55, nº 22, pág. 8958 - 8966, 2007.

LOCK, J.P.; SUNG GAP IM; GLEASON, K.K. **Oxidative Chemical Vapor Deposition of Electrically Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films.** Macromolecules, vol. 39, pág. 5326 – 5329, 2006.

LOMBORG, K.J.; WIEBE, L.; ESBENSEN, K. H. **At-line determination of octanoic acid in cultivation broth-An electronic tongue (ET) feasibility study**. Journal of Biotechnology, vol. 133, pág. 162 – 169, 2008.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO,E. **Caracterização de polímeros Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Ed. e-papers, 2001.

LVOVA, L. et al. **All-solid-state electronic tongue and its application for beverage analysis.** Analytica Chimica Acta vol. 468, issue 2, pág. 303 - 314, 2002.

MACHADO, F. B. P., 2003, **"A cana de açúcar, origem e influências – História do Setor"**, Disponível em <http://www.jornalcana.com.br/conteudo/HistoriadoSetor.asp>, Acessado em 08 de Dezembro de 2007.

MARTINA, V.; et al**. Development of an electronic tongue based on a PEDOT-modified voltammetric sensor.** Analytical and Bioanalytical Chemistry , vol. 387, nº 6, pág. 2101 - 2110, March 2007.

MCCREERY, R. L. **"Raman spectroscopy for chemical analysis"**, Toronto: Wiley-Interscience, 2000.

MELLO, S.V. **"Filmes ultrafinos e Langmuir-Blodgett e automontados de polímeros condutores"**, Tese de doutorado apresentada no Instituto de Química de São Carlos / USP, 1999.

MOREIRA, P.S.D.M. Comunicação pessoal, 2007.

NUSSENZVEIG, H.M. **"Curso de física básica"**. vol. 3. Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 2002.

NUSSENZVEIG, H.M. **"Curso de física básica"**. vol. 4. Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 2002.

NYOKONG, T.; ISAGO, H. **The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins** Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, vol. 8, issue 9, pág. 1083 - 1090, 2004.

OLIVEIRA, C.S. "**Caracterização por microscopia de força atômica de camadas lipídicas imobilizadas em superfícies."** Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal de Santa Catarina, Agosto de 2007.

OSBORNE, B. G; FEARN, T; HINDLE, P.H. **Practical Spectroscopy with applications in food and beverage analysis**, Langman Scientific & Technical, 1993.

PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA, O. N. JR. **Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações.** Química Nova, vol. 24, nº 2, pág. 228 - 235, 2001a.

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, vol. 42, issue 12, pág. 5239 - 5245, 2001b.

PENG, D.L.Z.; et al. **Theoretical studies on molecular structure and vibrational spectra of copper phthalocyanine.** Vibrational Spectroscopy vol. 39, pág 191–199, 2005.

PETTY, M.C. **Langmuir-Blodgett films an introduction**, 1º ed.**,** Cambridge University Press, 1996.

PFAFFMAN, C. **"HANDBOOK OF PHYSIOLOGY"**, vol.1, J. Field American Physiological Society, Washington DC, 1959.

QUINÁIA, S. P.; NÓBREGA J. A. **Determinação direta de crômio em açúcar e leite por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite**. QUÍMICA NOVA, vol. 23, issue 2, pág. 185 – 190, 2000.

RELLA, R. et al. **NO_2 gas detection by Langmuir-Blodgett films of copper phthalocyanine multilayer structures**. Supramolecular Science vol. 4, pág. 461 - 464, 1997.

RIUL, A. JR. **A ciência imitando o corpo humano**. Revista Physicae, vol. 3, pág. 39 - 45, 2002a.

RIUL, A. JR. et al. **Electronic Tongue** – Science Mimicking Nature. In: First World Congress on Synthetic Receptors, 2003, Lisboa. Anais, Lisboa, 2003a.

RIUL, A. JR. et al. **Electronic tongue based on sensors on conductive polymer nanostructured**. Langmuir, vol. 18, nº 1, pág. 239 - 245, 2002b.

RIUL, A. JR, et al. **Nano-assembled films for taste sensor application.** Artificial Organs, vol. 27, nº 5, pág. 469 - 472, 2003b.

RIUL, A. JR. et al. **Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks**. Sensor and Actuators B, vol. 98, issue 1, pág. 77 – 82, 2004.

RUDNITSKAYA, A.; LEGIN, A. **Sensor systems, electronic tongues and electronic noses, for the monitoring of biotechnological processes**. J Ind Microbiol Biotechnol, vol. 35, pág 443 – 451, 2008.

SAJA, J.A.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M.L. **Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines**. Advances in Colloid and Interface Science vol. 116, pág. 1 - 11, 2005.

SAKAGUTI, V.E.J. **"Eletroquímica de polímeros condutores. XXX. Medições em nanoescala de distribuição de dopagem e características de corrente-voltagem de filmes de polipirrol depositados eletroquimicamente."** Curso de Ciências Moleculares, Universidade de São Paulo, pág 4 – 6, 2005.

SAKAMOTO, S; et al. **Raman spectral changes of PEDOT PSS in polymer light-emitting diodes upon operation**. Chemical Physics Letters vol. 412, pág 395 – 398, 2005.

SANTOS, D.S. JR. et al. **A layer-by-layer film of chitosan in a taste sensor application**. Macromolecular Bioscience, vol. 3, pág. 591 - 595, 2003.

SANTOS, R.E. **Microscópio Óptico**. Disponível em < http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/MO.pdf>, acessado em 10 de junho de 2008.

SEGATO, S.V., et al. Livro: **"Atualização em produção de Cana de Açúcar"**, ed. Prol, ESALQ/USP Piracicaba: CP 2, 2006.

SHLENS, J. A. **A tutorial on Principal Component Analysis.** California – USA, December 2005. Disponível em:

<https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/56448/1/pca.pdf>, acessado dezembro de 2007.

SILVA, J.F.Jr. **Manual de controle químico da fabricação de açúcar**. Centro de tecnologia Copersucar, Piracicaba. Ed. Copersucar - DEAC. 1987.

SINGH T.B.; SARICIFTCI, N.S. **Progress in plastic electronics devices.** Annual Review of Materials Research vol. 36, pág. 199 - 230, 2006.

SKOOG, D. A; HOLLER, F.J.; NIEMAN T.A. **"Princípios de análise instrumental"**, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOTHEIM, T.; ELSENBAUMER, R.; REYNOLDS, J.R. **"Handbook of Conducting Polymers"**, Marcel Dekker: New York, 1998.

SMITH, D. V; MARGOLSKEE, R. F. **Scientific American**, vol. 284, nº 3, pág. 32 - 39, 2001.

SMITH, R. R. et al. **Layer-by-Layer Assembly of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Macromolecules,** vol. 39, nº 18, pág. 6071 - 6074, 2006.

TANG, C.W; VANSLYKE, S. **Organic electroluminescent diodes**. Appl. Phys. Lett. vol. 51, pág. 913 - 915, 1987.

TEWARI, J. C; JAGDISH, C. T; MALIK, K. **In situ laboratory analysis of sucrose in sugarcane bagasse using attenuated total reflectance spectroscopy and chemometrics**. International journal of food science & technology, vol. 42, nº2, pág. 200 - 207, 2007.

TIAN, S.Y.; DENG, S.P.; CHEN, Z.X. **Multifrequency large amplitude pulse voltammetry: A novel electrochemical method for electronic tongue.** Sensors and Actuators B: Chemical**,** vol. 123, issue 2, pág. 1049 - 1056, May 2007.

TOKO, K. **A taste sensor**. Measurement Science and Technology, Bristol, vol.9, nº.12, pág.1919 - 1936, Dec.1998

TURNER, C.; RUDNITSKAYA, A.; LEGIN, A. **Monitoring batch fermentations with an electronic tongue**. Journal of Biotechnology vol. 103, nº 1, pág. 87 - 91, 2003.
ULMAN, A. **"An Introduction to Ultrathin Organic Films Langmuir- Blodgett to Self Assembly"**, Academic Press: Boston, 1991.

VIEN-LIN, D.; et al. **Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**, Academic Press, 1991.

WAKIZAKA, D. et al. **"Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique"**. Polymer**,** vol. 45, issue 25, pág. 8561 - 8565, November 2004.

WINQUIST, F. et al. **Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review**. Analytica Chimica Acta, vol. 426, issue 2, pág. 217 - 226, 2001.

YANG, X; et al**. Electrochemical synthesis of functional polypyrrole nanotubes via a self-assembly process**. Polymer vol. 48, pág 4021 - 4027, 2007.

ZHENG, S.P; CHENG, T.; QIANG, H. **"Self-assembly and characterization of polypyrrole and polyallylamine multilayer films and hollow**, Chem. Mater. vol.16, pág. 3677 - 3681, 2004.