

# DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE BAIXO CUSTO PARA DETECÇÃO DE AROMAS ALIMENTÍCIOS COMERCIAIS

L. TIGGEMANN<sup>(1)</sup>, C. STEFFENS<sup>(2)</sup>, E. VALDUGA<sup>(2)</sup>, J. STEFFENS<sup>(2)</sup>, A. MANZOLI<sup>(3)</sup>,  
T. ARALDI<sup>(2)</sup>, S. BALLEEN<sup>(2)</sup>, C. BOCALON<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos;

<sup>(2)</sup> Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim,  
Departamento de Engenharia de Alimentos;

<sup>(3)</sup> Embrapa Instrumentação, Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio.

E-mail: [liditiggemann@yahoo.com.br](mailto:liditiggemann@yahoo.com.br)

**RESUMO-** O presente trabalho teve por objetivo desenvolver sensores de gases por meio da técnica de formação de trilhas, usando como substrato o papel vegetal para detecção de aromas comerciais alimentícios. O sensor de gás mostrou boa sensibilidade aos aromas de morango A, uva, abacaxi e maçã e baixa sensibilidade aos aromas de cereja e morango B, variando de 16-125%. A influência de diferentes dopantes, ácido clorídrico (HCl), ácido canforsulfônico (CSA) e dodecil benzeno sulfônico (DBSA), na sensibilidade, no tempo de resposta do sensor e na morfologia superficial do filme de Pani também foi investigada. A melhor sensibilidade (112%) e os menores tempos de resposta (3 min) foram encontrados para os sensores dopados com HCl. O filme de Pani dopado com HCl apresentou melhor regularidade superficial, com partículas menores e melhor distribuídas

**Palavras-chave:** sensores de gás, aromas comerciais, polianilina, técnica de formação de trilhas, sensibilidade.

## 1. INTRODUÇÃO

A identificação e a quantificação de aromas tem atraído muito a atenção do corpo científico e dos setores econômicos, pois os mesmos são normalmente utilizados na indústria química e indústria farmacêutica (por exemplo, antibióticos, antissépticos, anti-inflamatórios e agentes antiparasitários), no setor de alimentos (por exemplo, aromatizantes) e na indústria de cosmético (por exemplo, perfumes) (Biniecka; Caroli, 2011).

A abordagem clássica para a avaliação de aromas alimentícios é baseada na análise sensorial, ou seja, a análise que emprega o uso dos sentidos (sabor, aroma, visão e tato) realizado por um grupo de pessoas devidamente treinado. A análise sensorial pode ser uma ótima ferramenta na realização de testes de preferência dos consumidores, mas contém muitas limitações: é um método caro, demorado, limitado a compostos que não sejam tóxicos e sofre de incoerência e imprevisibilidade devido a vários fatores humanos (variabilidade individual, diminuição da sensibilidade devido à prolongada exposição, fadiga e estados mentais variáveis) (Banerjee et al., 2012).

Devido às deficiências dos métodos de análise sensorial, um complemento na avaliação organoléptica dos alimentos é a análise instrumental. Análises instrumentais utilizando técnicas adequadas permitem uma análise qualitativa detalhada e análises quantitativas dos componentes voláteis que compõem os aromatizantes dos produtos alimentares. A técnica instrumental mais comum para avaliação de aromas é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) (Wyllie, 2008).

Porém a complexidade da maioria dos aromas de alimentos, alguns contendo dezenas de compostos diferentes dos quais apenas uma parte é percebida pelos sentidos humanos, dificultam sua caracterização por técnicas de cromatografia gasosa. Além disso, o custo e o consumo de energia desta técnica muitas vezes são incompatíveis com os requisitos do produto.

Assim, uma alternativa é o emprego de sensores químicos de baixo custo que apresentem uma resposta rápida e confiável para a detecção de compostos voláteis presentes nos alimentos (Torri et al., 2010). Os sensores disponíveis no mercado são fabricados em sua maioria com semicondutores inorgânicos, como o óxido de estanho. Apesar desses sensores serem baratos, eles são pouco seletivos. Com isso, novas alternativas vêm sendo investigadas na área de sensores, em particular de gases, e nesse contexto moléculas orgânicas têm sido exploradas, dentre as quais se destacam os polímeros condutores (Guiseppe-Elie et al., 1998). O interesse em polímeros condutores se deve ao fato de que na presença de um gás sua condutividade elétrica pode ser acentuadamente alterada, e esta mudança pode então ser precisamente detectada (Steffens, 2009).

A polianilina (Pani) é um dos polímeros que vêm sendo amplamente estudado, pois apresenta facilidade de polimerização e dopagem, boa estabilidade química ambiental e baixo custo. Desta maneira, várias aplicações tecnológicas têm se utilizado desse material para produzir sensores, entre outros dispositivos (Li et al., 2013).

O desenvolvimento de tecnologia barata e "descartável" de sensor é muito importante, uma vez que estes podem ser utilizados para diversas aplicações, como por exemplo, no desenvolvimento de biossensores, narizes eletrônicos e línguas eletrônicas (Venancio et al., 2008). A técnica de formação de trilhas sobre papel vegetal merece destaque e requer baixo investimento. O papel vegetal pode ser de fácil manipulação, é biodegradável menos nocivo para o ambiente que outros sensores disponíveis (que empregam vidro, PET como substrato).

Dentro deste contexto, o trabalho teve por objetivo desenvolver sensores de gases por meio da técnica de formação de trilhas, usando como substrato o papel vegetal para detecção de aromas comerciais alimentícios.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Elaboração dos sensores de gases**

Os eletrodos interdigitados a base de grafite foram produzidos pelo uso da técnica de formação de trilhas como o descrito por Steffens (2010). Após, filmes finos de Pani foram depositados nos eletrodos interdigitados pela técnica de polimerização *in-situ* conforme Steffens (2009).

## 2.2 Aparato experimental

Para realização dos experimentos de detecção de aromas comerciais empregando sensores de gases com filme de Pani um aparato experimental foi construído (Figura 1). O aparato experimental utilizado é constituído por: câmara de vidro com capacidade de 2,15 L (1), tampa de vedação (2), reservatório para o aroma (3), termo-higrômetro (IMIMIPA MT-241) (4), multímetro (Fortools-16517) (5) e temporizador digital (Cronobio - SW2018) (6). Os sensores de gás foram fixados no interior da câmara (um por vez) e, inicialmente, uma linha de base foi obtida. Após aquisição os dados foram tabelados e tratados com auxílio de software estatístico (Statistica 7.0).

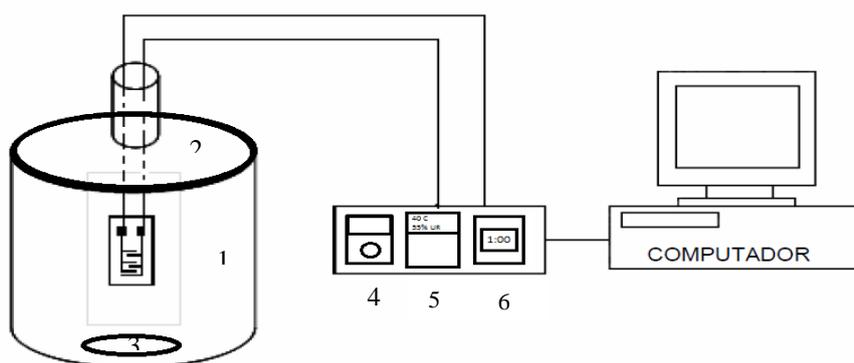


Figura 1 - Representação esquemática do aparato experimental

## 2.4 Monitoramento da resistência elétrica dos sensores de gases

Antes da realização dos experimentos de detecção dos aromas a resistência elétrica dos sensores foram obtidas a cada 30 s durante 15 min para aquisição de linha de base. Esta medida foi obtida por meio de um multímetro (FLUKE, modelo 77III). Também em cada análise monitorou-se a temperatura e a umidade com o auxílio de um sensor termo-higrômetro (IMIMIPA MT-241). Este monitoramento foi efetuado para verificar o comportamento do filme de Pani sobre os sensores nas condições ambientes.

### 2.4.1 Detecção dos aromas comerciais com os sensores de gases

Após aquisição de linha base, iniciaram-se os experimentos para avaliação da detecção dos sensores com filmes de Pani a diferentes aromas comerciais. Os experimentos foram realizados em duas etapas: na primeira etapa os sensores foram expostos ao aroma de interesse no interior da câmara durante 15 min, sendo que aquisição da resistência foi efetuada a cada minuto e, na segunda etapa os sensores foram novamente expostos às condições ambientes (ar de laboratório) durante 15 min. A temperatura e a umidade foram medidas a cada minuto em cada uma das etapas citadas acima. Esse procedimento foi repetido por mais dois ciclos.

Os sensores foram expostos a 5 mL de diferentes aromas (morango A, morango B, uva, maçã, abacaxi e cereja). A sensibilidade e a reversibilidade dos sensores ao aroma analisado foi calculada pelas Equações 1 e 2.

### 2.4.1 Avaliação da sensibilidade e reversibilidade da resposta dos sensores na presença de um determinado aroma

O parâmetro reversibilidade ( $\eta$ ) descreve a capacidade dos sensores para voltar ao seu estado inicial depois de ter sido exposto a um gás em particular.

A sensibilidade ( $S$ ) e a reversibilidade ( $\eta$ ) de cada um dos sensores foram calculadas como descrito nas equações (1) e (2), respectivamente.

$$S = \frac{(r - r_o)}{r_o} 100 \quad (1)$$

onde:  $r_o$  é a resistência inicial do sensor e  $r$  é valor da resistência após exposição ao aroma pelo tempo exposto.

$$\eta = \frac{(r - r_f)}{(r - r_o)} 100 \quad (2)$$

onde:  $r_o$  é a resistência inicial do sensor;  $r$  é valor da resistência após exposição ao aroma pelo tempo exposto e  $r_f$  é a resistência final do sensor.

### 2.4.2 Respostas dos sensores a diferentes dopantes

Os sensores de gases com filme de Pani dopados com HCl foram desdopados por imersão em solução 0,1 M de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) por 30 s e, redopado por 90 s em uma solução 0,1 M do dopante investigado. Os ácidos de dopagem estudados foram o ácido clorídrico - HCl, ácido canforsulfônico - CSA e ácido dodecilbenzeno sulfônico - DBSA. Estes ácidos foram escolhidos em função de trabalhos relatados na literatura (Steffens et al., 2010; Pattananuwat e Aht-Ong, 2010)

Após aquisição de linha base os sensores contendo diferentes dopantes foram expostos durante 60 min ao aroma de interesse. A temperatura e a umidade foram monitoradas (a cada minuto) utilizando sensores comerciais de umidade e temperatura (Sensirum e IMIMIPA MT-241) durante todo experimento.

Os sensores de gases com filme de Pani com diferentes dopantes foram avaliados em relação à sensibilidade (Equação 1) e o tempo de resposta. Segundo a Sensirion (2012) o tempo de resposta é um parâmetro muito importante para avaliar o desempenho dos sensores, o qual é definido como o tempo que um sensor leva para responder a presença de um COV. (considerando que o sensor estava em sua linha de base), para alcançar 63% do seu valor máximo estável.

## 2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada para a avaliação da morfologia superficial da Pani com diferentes ácidos dopantes (CSA, DBSA e HCl).

O princípio da Microscopia Eletrônica de Varredura é amplamente utilizado devido ao seu alto poder de resolução e grande profundidade de foco (300 vezes maior que o microscópio ótico). As imagens MEV são construídas ponto a ponto.

As amostras dos sensores dopados com diferentes ácidos (HCl, DBSA e CSA) foram recobertos com uma camada ouro (2 nm) e caracterizados por microscopia eletrônica para determinação de tamanho e formato de partículas (Jeol JSM-6510)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sensibilidade (Figura 2-a) e a reversibilidade (Figura 2-b) dos sensores de gás foram avaliadas em triplicata. O sensor de gás mostrou boa sensibilidade aos aromas de morango A, uva, abacaxi e maçã e baixa sensibilidade aos aromas de cereja e morango B, variando de 16-125%. A umidade relativa permaneceu praticamente constante durante os experimentos (oscilação  $\pm 2\%$ ), demonstrando a eficiência do sensor na detecção dos diferentes aromas.

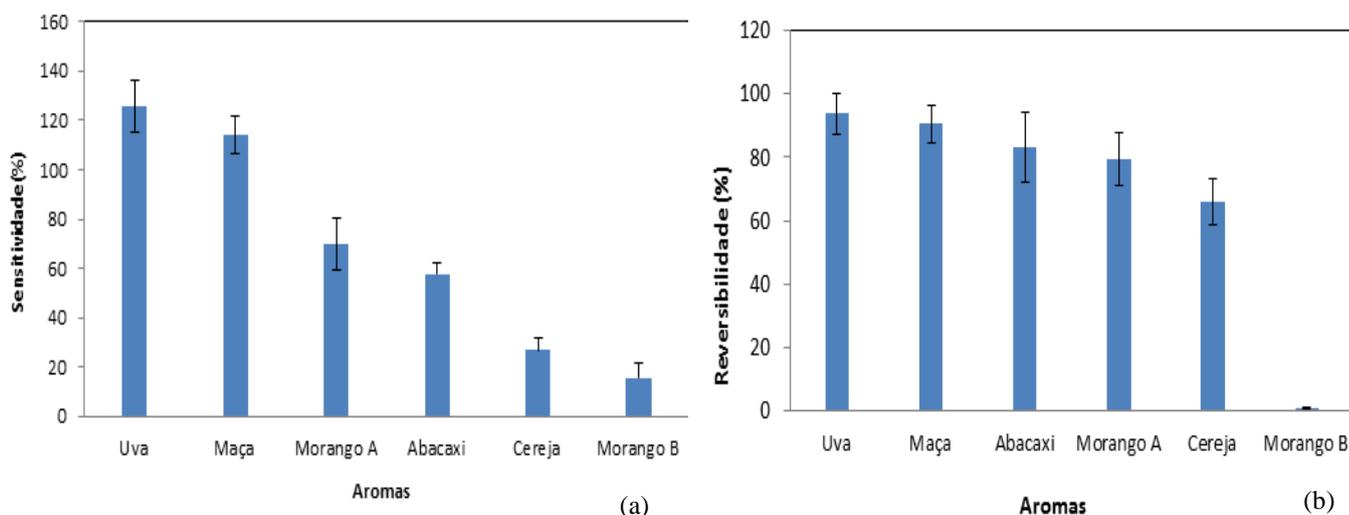


Figura 2 - Sensitividade e reversibilidade dos sensores de gases aos aromas testados.

Hawari et al., (2012) desenvolveram sensores baseados em microbalanças de quartzo para a detecção de voláteis durante a maturação da manga. Os autores encontraram sensibilidade média de 83%, inferior aos valores encontrados neste estudo para a análise dos aromas de uva, maçã e abacaxi empregando sensores com filmes de Pani.

Os aromas de cereja e morango B, para os quais se obteve baixa sensibilidade, estão diluídos em uma base oleosa, diferente dos demais aromas testados. A baixa sensibilidade do sensor de gás na detecção destes aromas pode estar relacionada à base em que estes aromas estão diluídos. Uma modificação da composição dos alimentos pode favorecer ou dificultar a liberação de alguns compostos aromáticos. É sabido que a presença de gordura pode influenciar a liberação na fase vapor dos compostos que constituem o aroma (Voilley et al., 2006).

Lipídios são ingredientes que tem um grande impacto sensorial na percepção de aromas, eles diminuem a evaporação de vários compostos voláteis e influenciam o perfil aromático. O meio lipídico induz a uma redução na percepção dos constituintes do aroma devido também a consistência do seu meio (Relkin; Fabre, e Guichard, 2004). Justificando a menor sensibilidade e reversibilidade detectada por meio dos sensores.

Neste estudo foi obtida uma boa reversibilidade para os sensores de gases quando expostos aos aromas de uva, maçã, abacaxi e Morango A (80-93%). Este resultado indica que

para estes aromas os sensores desenvolvidos neste trabalho apresentam baixa perda de sinal, durante os sucessivos ciclos.

#### 5.4.2 Respostas dos sensores a diferentes dopantes

A Figura 3 mostra a sensibilidade dos sensores de gases com diferentes dopantes (HCl, CSA e DBSA) na detecção dos aromas de morango, uva e maçã.

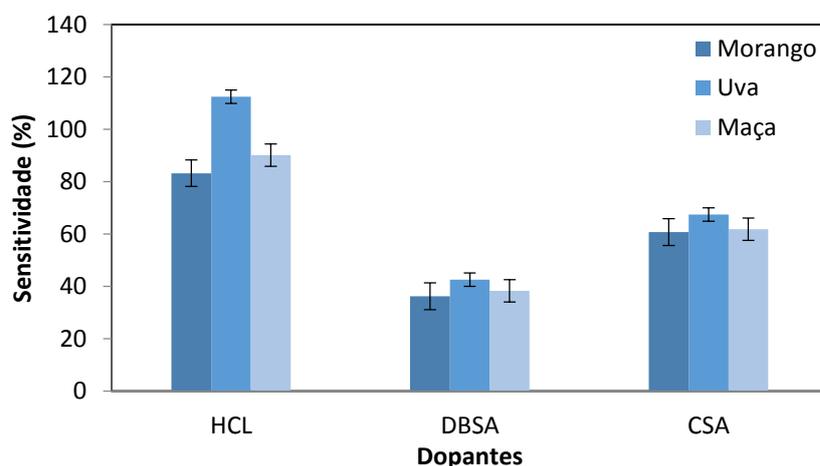


Figura 3. Sensibilidade dos sensores de gases com diferentes dopantes (HCl, DBSA, CSA) aos aromas de morango, uva e maçã.

Pode-se observar na Figura 3 que os sensores com diferentes dopantes diferiram amplamente em seus níveis de sensibilidade em todos os aromas analisados. Os maiores valores de sensibilidade foram encontrados para o dopante HCl (83-112%), por outro lado os menores valores foram para o dopante DBSA (36-42%). Dessa forma, a resposta desses sensores deve ser associada com tipo de dopante utilizado. Cada dopante proporciona um tipo de seletividade ao gás, o que na literatura tem sido chamado de reconhecimento molecular (Stefens, 2012).

O tipo de dopante, tamanho da molécula e processo de dopagem pode influenciar de forma significativa na sensibilidade, tempo de recuperação e tempo de resposta de um sensor. Estudos realizados por Sengupta, Kar e Adhikari (2009), mostram a influência da utilização do ácido p-toluenossulfônico (PTSA), e do HCl no processo de dopagem de sensores de Pani na detecção de amônia. Os resultados demonstraram que o tempo de resposta e a sensibilidade foram melhores para a Pani dopada com HCl, pois o maior volume do grupo PTSA dificulta a absorção da amônia na estrutura.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada para a avaliação da morfologia superficial da Pani com diferentes ácidos dopantes (CSA, DBSA e HCl) (Figura 4).

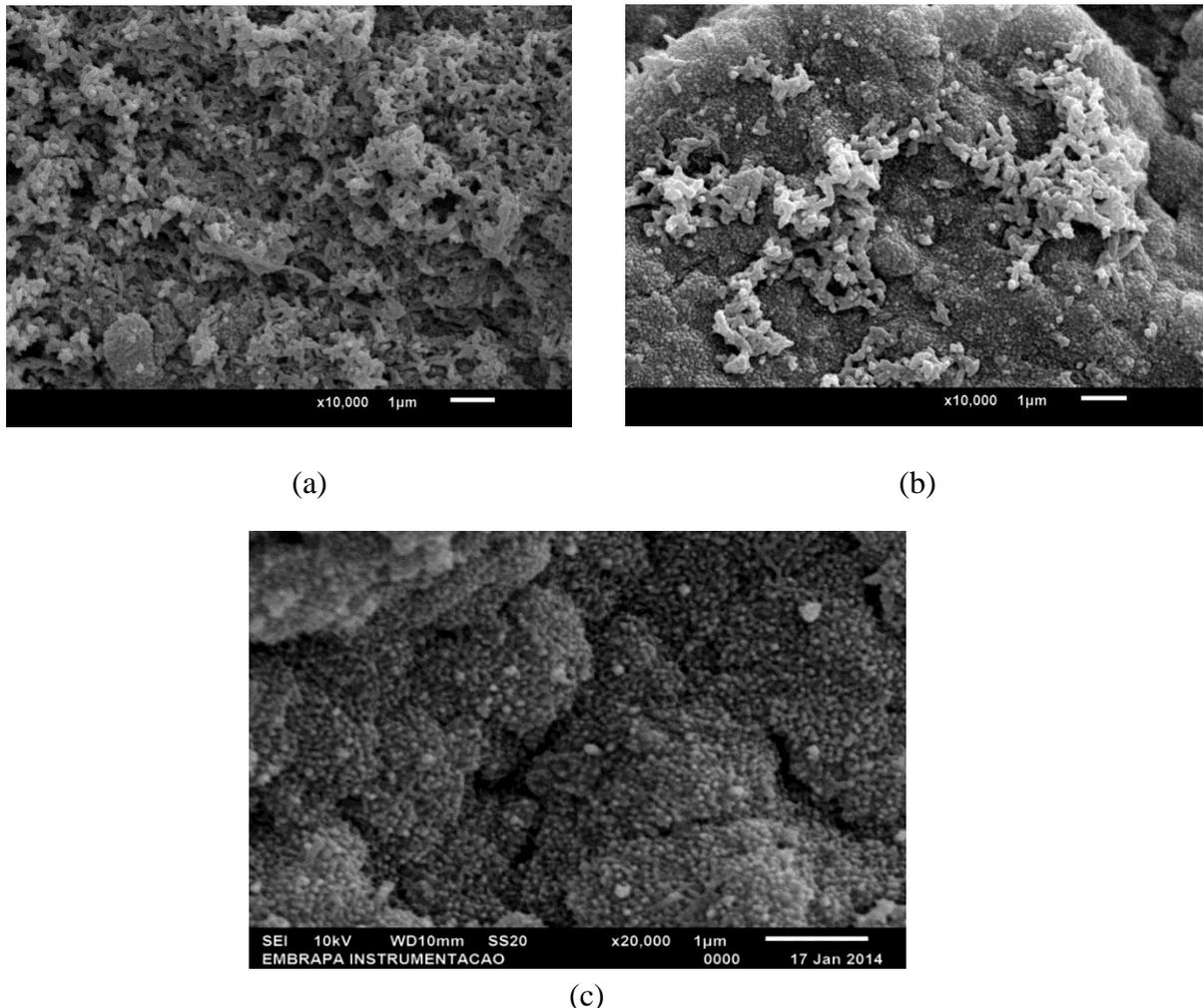


Figura 5. Micrografias da superfície do sensor com os diferentes dopantes: (a) CSA (b) DBSA e (c) HCL.

Pode-se observar que o tipo de dopante empregado proporcionou modificações no tamanho das partículas de Pani. O uso de HCl, CSA e DBSA na dopagem da Pani, resultou em partículas aglomeradas, sendo que a maior aglomeração foi encontrada na Pani dopada com DBSA, o que pode ser atribuído à longa cadeia alifática do DBSA. Segundo Mattoso (1996) a morfologia da Pani está fortemente relacionada com a dopagem e o processamento.

Os menores tempos de resposta foram encontrados para os sensores dopados com HCl (3-11min). Segundo Weber et al., (2000) partículas consideravelmente menores, ou seja, com uma superfície de contato para o gás bem maior, tem um maior número de sítios ativos disponíveis, e conseqüentemente o tempo necessário para a interação entre o analito e a superfície é reduzido. Analisando a MEV para o filme Pani dopada com HCl é possível verificar que o filme de Pani dopada com HCl apresentou melhor regularidade superficial, com partículas menores e melhor distribuídos o que pode ter resultado em melhores valores de sensibilidade para este dopante e menores tempos de resposta para detecção de todos os aromas analisados.

## 4. CONCLUSÕES

O sensor de gás com filme de Pani mostrou boa sensibilidade aos aromas de morango A, uva, abacaxi e maçã e baixa sensibilidade aos aromas de cereja e morango B, variando de 16-125%. Os melhores resultados de sensibilidade (112%) e os menores tempos de resposta (3 min) em temperatura ambiente foram encontrados para os sensores dopados com HCl. A morfologia do filme de Pani dopado com HCl apresentou melhor regularidade superficial, com partículas menores e melhor distribuídas.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z.; EREN, A.T. Production of carotenoids by isolated yeast of *Rhodotorula glutinis*. *Biochemical Engineering Journal*. v. 35, p. 107 – 113, 2007.

BINIECKA M.; CAROLI S. Analytical methods for the quantification of volatile aromatic compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(11), 1756–1770. 2011.

Steffens, C.; Franceschi, E.; Corazza, F.C.; Herrmann, P.S.P.; Oliveira, J.V. Gas sensor development using supercritical fluid technology to detect the ripeness of bananas. *J. Food Eng.* 2010, 101, 365-369.

BANERJEE R.; TUDU B.; SHAW L.; JANA A.; BHATTACHARYYA N.; BANDYOPADHYAY R. Instrumental testing of tea by combining the responses of electronic nose and tongue. *Journal of Food Engineering*, 110(3), 356–363. 2012.

GUISEPPI-ELIE A.G.; WALLACE G.G.; MATSUE T.; in: T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Eds.). *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1998, p. 963.

LI Z. F.; BLUM F. D.; BERTINO M. F.; KIM C. S. Understanding the response of nanostructured polyaniline gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 183, 419–427. 2013.

VENANCIO E. C.; MATTOSO L. H. C.; HERRMANN P. S. D. P.; MACDIARMID A. G. Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, “throw-away” sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 130(2), 723–729. 2008.

WYLLIE S.G. Flavour quality of fruit and vegetables: are we on the brink of major advances In: Brückner, B., Wyllie, S.G. (Eds.), *Fruit and Vegetable Flavour: recent Advances and Future Prospects*. CRC Press, Boca Raton. 2008.

HAWARI H. F.; SAMSUDIN, N. M.; AHMAD M. N.; SHAKAFF A. Y. M.; GHANI, S. A.; WAHAB Y.; AKITSU T. Array of MIP-Based Sensor for Fruit Maturity Assessment. *Procedia Chemistry*, 6, 100–109. 2012.

VOILLEY A.; SOUCHON I. Flavour retention and release from food matrix: an overview. In Voilley A., Etievant P. (Eds.) *Flavour in foods*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd; 117 – 132. 2006.

STEFFENS C., CORAZZA M. L., FRANCESCHI E., CASTILHOS F., HERRMANN P. S. P., Oliveira, J. V. Development of gas sensors coatings by polyaniline using pressurized fluid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171-172, 627–633. 2012.

WEBER I. T.; LEITE E. R.; LONGO E.; VARELA J. A.; LIEC U.D.; LUIZ R. W. Development of gas sensors based on nanostructured SnO<sub>2</sub>: the influence of microstructure on sensors performance. 46(299), 156–159. 2000.