

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

BÁRBARA CRISTINA DIAS

**DESENVOLVIMENTO DE NARIZES OPTOELETRÔNICOS UTILIZANDO
DISPOSITIVOS ANALÍTICOS PARA CONTROLE DE QUALIDADE EM
ALIMENTOS E ÓLEOS ESSENCIAIS**

Uberlândia – MG

2025

BÁRBARA CRISTINA DIAS

**DESENVOLVIMENTO DE NARIZES OPTOELETRÔNICOS UTILIZANDO
DISPOSITIVOS ANALÍTICOS PARA CONTROLE DE QUALIDADE EM
ALIMENTOS E ÓLEOS ESSENCIAIS**

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Uberlândia – MG

2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

D541 Dias, Bárbara Cristina, 1996-
2025 DESENVOLVIMENTO DE NARIZES OPTOELETRÔNICOS
UTILIZANDO DISPOSITIVOS ANALÍTICOS PARA CONTROLE DE
QUALIDADE EM ALIMENTOS E ÓLEOS ESSENCIAIS [recurso
eletrônico] / Bárbara Cristina Dias. - 2025.

Orientador: João Flávio da Silveira Petrucci.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.490>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Petrucci, João Flávio da Silveira, 1984-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química.
III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902

Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 173, PPGQUI				
Data:	Vinte e cinco de julho de dois mil e vinte e cinco	Hora de início:	9:00	Hora de encerramento:	13:00
Matrícula do Discente:	12123QMI002				
Nome do Discente:	Bárbara Cristina Dias				
Título do Trabalho:	"Desenvolvimento de narizes optoeletrônicos utilizando dispositivos analíticos para controle de qualidade em alimentos e óleos essenciais"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação Analítica e Preparo de Amostras				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Narizes optoeletrônicos"				
<u>ODS</u> 7	ODS 12 - Consumo e produção responsáveis: assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis.				

Reuniu-se, por webconferência, no link: <https://conferenciaweb.rnp.br/sala/joao-flavio-da-silveira-petruci>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Sidnei Gonçalves da Silva e Raquel Maria Ferreira de Sousa** da Universidade Federal de Uberlândia; **Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes**, da Universidade Estadual Paulista - UNESP; **Claudete Fernandes Pereira**, da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE e **João Flávio da Silveira Petruci**, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, **Dr. João Flávio da Silveira Petruci**, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **João Flávio da Silveira Petrucci, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2025, às 15:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Raquel Maria Ferreira de Sousa, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2025, às 15:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sidnei Gonçalves da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2025, às 16:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudete Fernandes Pereira, Usuário Externo**, em 29/07/2025, às 10:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes, Usuário Externo**, em 29/07/2025, às 10:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6436204** e o código CRC **8A1173D9**.

Referência: Processo nº 23117.041645/2025-57

SEI nº 6436204

DADOS CURRICULARES

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Bárbara Cristina Dias

Nome em citações bibliográficas: Dias, B. C.; Dias, Barbara Cristina; Dias, Bárbara Cristina

2. DADOS PESSOAIS

2.1 Nascimento: 20/10/1996

2.2 Nacionalidade: Brasileira

2.3 Naturalidade: Araxá - MG

2.4 Estado Civil: Solteira

2.5 Filiação: Pai: Antônio Fernando Dias

Mãe: Elaine Cristina do Nascimento Dias

3. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

3.1. Mestrado em Química

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Programa de Pós-Graduação em Química; Instituto de Química – IQUFU

Título: Desenvolvimento de uma língua optoeletrônica utilizando dispositivos microfluídicos em papel para identificação de bebidas contaminadas com drogas de abuso

Orientador: Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci

Período: 2019 – 2021

3.2. Graduação

Licenciatura em Química

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro – IFTM / Campus Uberaba

Período: 2016 – 2019

4. ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Conrado, Josiele Aparecida Magalhães; Sequinel, Rodrigo; **Dias, Barbara Cristina**; Silvestre, Marcos; Batista, Alex Domingues; Petrucci, João Flávio da Silveira. Chemical QR Code: A

simple and disposable paper-based optoelectronic nose for the identification of olive oil odor. Food Chemistry, v. 350, p. 129243, 2021.

Dias, Bárbara Cristina; Batista, Alex Domingues; Petrucci, João Flávio da Silveira. μ OPTO: A microfluidic paper-based optoelectronic tongue as presumptive tests for the discrimination of alkaloid drugs for forensic purposes. *Analytica Chimica Acta*, v. 1187, p. 339141, 2021.

Souza, Danielle da Silva; **Dias, Bárbara Cristina;** Fernandes, Gabriel Martins; Junior, José Roberto Stefanelli; Sequinel, Rodrigo; Petrucci, João Flávio da Silveira. A Green Analytical Methodology for Detecting Adulteration in Automotive Urea-SCR Products Using Microfluidic-Paper Analytical Devices. *Sustainability*, v. 14, n. 6, p. 3363, 2022.

Dias, Bárbara Cristina; Petrucci, João Flávio da Silveira. Optoelectronic Nose: A Powerful Tool for the Discrimination of Volatile Mixtures. *Revista Virtual De Química*, v. 15, p. 301-321, 2022.

Dias, Bárbara Cristina; Pinto, Licarion; Petrucci, João Flávio da Silveira. Design and application of a paper-based optoelectronic nose for the on-site discrimination of essential oils using a chemometric web app. *Analytical Methods*, v. 15, p. 3457-3465, 2023.

Roveda, Antonio Carlos; **Dias, Bárbara Cristina;** Passini, Luan N.; Manzani, Danilo; Petrucci, João Flávio da Silveira. Transparent, flexible, and eco-friendly starch-based films for reversible optoelectronic noses for food spoilage monitoring in smart packaging. *Mikrochimica Acta*, v. 191, p. 354, 2024.

5. PARTICIPAÇÃO EM BANCAS DE TRABALHOS DE CONCLUSÃO

Participação em banca de Lara Fábia Magalhães Oliveira. Utilização de polímeros molecularmente impressos (MIPs) para remoção de escopolamina em bebidas visando a prevenção de crimes de abuso. 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia.

6. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO NO PERÍODO

20th Brazilian Meeting on Analytical Chemistry (ENQA) and 8th Ibero-American Congress of Analytical Chemistry (CIAQA). Development of a paper-based optoelectronic nose for in-situ discrimination of essential oil. 2022. (Congresso).

9º Workshop da Pós-Graduação em Química do IQUFU. Aplicação de narizes optoeletrônicos para classificação de óleos essenciais. 2022. (Encontro).

21th Brazilian Meeting on Analytical Chemistry (ENQA) and 9th Ibero-American Congress of Analytical Chemistry (CIAQA). Development of a starch-based optoelectronic nose for monitoring of food deterioration. 2024. (Congresso).

36º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (36º ERSBQ-MG). “QR CODE” Químico: aplicação de narizes optoeletrônicos para a identificação de azeites. 2024. (Encontro).

7. ATIVIDADES DE EXTENSÃO

Colaboradora da Comissão Organizadora da atividade de extensão Conteúdos Niveladores de Álgebra Linear, promovido(a) pelo(a) Instituto de Química (IQUFU) da Universidade Federal de Uberlândia, vinculado ao programa 'Café na Química', sob a coordenação do(a) Fabio Augusto do Amaral, com carga horária de 100 horas.

Membro da equipe do QuiMinas UFU, sob a coordenação do(a) Profa. Amanda Danuello. 2021 – 2022.

*Dedico esta tese aos meus pais, Fernando e Elaine, com todo meu amor e gratidão por tudo
que fizeram por mim ao longo de minha vida .*

É justo que muito custe aquilo que muito vale.

Santa Teresa D'Ávila

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre me acolher nos momentos de desespero e por me conceder resiliência, força e saúde, permitindo que pudesse persistir nesta jornada.

À minha família, em especial, Vovó Antonieta, Vovô Edimilson, Tia Ecleide, Tia Edina, meu porto seguro, que sempre acreditaram em mim e me ofereceram amor incondicional. Agradeço o suporte emocional e pelas palavras de incentivo.

Aos meus pais por serem os meus pilares, minha força e inspiração. Por todo apoio e encorajamento que me deram durante toda a vida e em especial neste momento tão difícil e importante. Essa conquista é nossa.

As minhas irmãs, Fernanda e Nathália, por todo suporte e carinho que me sustentaram ao longo desta jornada.

As minhas sobrinhas, Cecília, Isabela e Helena, fica a minha enorme gratidão pela alegria e amor que me dedicaram, principalmente, nos momentos mais dificeis.

Ao meu orientador, João Flávio, que com paciência, dedicação e sabedoria me guiou por este processo de construção do conhecimento. Suas orientações foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, e sou profundamente grata por toda a aprendizagem e pela confiança depositada em mim.

A minha amiga Josi, cuja amizade é um verdadeiro presente que a pesquisa me concedeu. Agradeço o convívio e por todos os momentos partilhados. Sem dúvida nossa amizade tornou esta caminhada mais leve e prazerosa.

Aos meus amigos e amigas da UFU, Meiry, Douglas, Marcus, Dani e Diogo, pelas conversas, marmitas e cafés compartilhados.

As minhas amigas, Mellyna, Mirella, Cíntia, Karina, Gabriela, Taynara, Taciana, Joice, que estiveram presentes mesmo longe, sempre torcendo e se alegrando com as minhas conquistas.

Aos meus amigos que Uberlândia me presenteou, Isabela e Pedro, que foram uma fonte constante de apoio, motivação e alegria.

A todos os meus amigos, obrigada por estarem ao meu lado, nos momentos bons e nos mais desafiadores, me encorajando a seguir em frente e nunca desistir.

Aos meus bichos de estimação, em especial Jujuba, por ser a guardiã da minha sanidade e por todas as pausas forçadas para brincar de bolinha ou ursinho que, no fim, eram exatamente o que eu precisava.

Aos meus bichos de estimação que infelizmente não estão mais entre nós, minhas cachorrinhas: Montila e Tequila.

A todos os colegas do LaMinS - Laboratório de Miniaturização e Sensores, pela convivência e aprendizagens diárias.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite e disporem gentilmente a avaliar este trabalho. Muito obrigada pelas contribuições.

A Capes pela bolsa concedida durante os anos do curso.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo suporte físico e apoio institucional.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e para a minha jornada acadêmica.

A todos vocês, meus mais sinceros agradecimentos. Este trabalho é resultado do esforço coletivo e do apoio que recebi de cada um de vocês. Muito obrigada!

RESUMO

Narizes optoeletrônicos são compostos por múltiplos elementos sensores que mudam de cor após interação com as espécies voláteis presentes em uma mistura, sendo utilizados para a produção de impressões digitais específicas de diversos tipos de amostras. Sua principal aplicação é a discriminação de amostras complexas, que depende da escolha adequada dos elementos sensores, do substrato e do método de aquisição das imagens. Neste trabalho, foram desenvolvidos e aplicados narizes optoeletrônicos em dois cenários distintos: (i) discriminação de diferentes óleos essenciais e essências, incluindo a identificação de amostras adulteradas; e (ii) monitoramento dos estágios iniciais de decomposição de carnes bovina, suína e frango, à temperatura ambiente. Na primeira aplicação, o arranjo de sensores, contendo nove reagentes colorimétricos escolhidos por apresentarem diferentes propriedades químicas, foi utilizado para gerar impressões digitais específicas das amostras voláteis. A separação ocorreu de forma rápida, com apenas 5 minutos de exposição, sendo observados agrupamentos por similaridade química entre óleos essenciais e essências por meio da análise de agrupamentos hierárquicos (HCA). A análise de componentes principais (PCA) revelou dois grupos bem definidos, permitindo identificar amostras adulteradas e não adulteradas. Na segunda aplicação, o arranjo foi composto por dez indicadores de pH incorporados em um filme de amido, exposto aos alimentos acondicionados em frascos fechados por 48 horas. Alterações perceptíveis no padrão de cor tornaram-se evidentes a partir de 21 horas, período que indicou os primeiros sinais de decomposição nos três tipos de carne. A análise quimiométrica permitiu discriminar não apenas o tipo de carne, mas também diferentes estágios de deterioração, revelando o potencial do sistema em aplicações voltadas ao monitoramento e controle de qualidade. Em ambos os casos, as imagens digitais antes e após a exposição aos compostos voláteis foram obtidas utilizando um *smartphone*. Os valores de RGB foram extraídos por meio de software apropriado, e as mudanças de cor registradas forneceram uma impressão digital de mapa de cores exclusiva para cada condição avaliada. Os resultados demonstram que os narizes optoeletrônicos representam uma ferramenta promissora para o controle de qualidade, combinando sensores colorimétricos com análise digital e estatística multivariada para diferenciar amostras complexas e contribuir para o monitoramento rápido de autenticidade de óleos essenciais e frescor de produtos cárneos.

Palavras-chave: controle de qualidade; narizes optoeletrônicos; imagens digitais; análise multivariada de dados.

ABSTRACT

Optoelectronic noses are composed of multiple sensor elements that change color upon interaction with volatile species present in a mixture and are used to produce specific digital fingerprints for various types of samples. Their main application is the discrimination of complex samples, which depends on the appropriate choice of sensor elements, substrate, and image acquisition method. In this work, optoelectronic noses were developed and applied in two distinct scenarios: (i) discrimination of different essential oils and essences, including identification of adulterated samples; and (ii) monitoring the early stages of decomposition of bovine, swine, and chicken meats at room temperature. In the first application, the sensor array containing nine colorimetric reagents chosen for their different chemical properties was used to generate specific digital fingerprints of the volatile samples. Separation occurred rapidly, with only 5 minutes of exposure, and clusters based on chemical similarity between essential oils and essences were observed through hierarchical cluster analysis (HCA). Principal component analysis (PCA) revealed two well-defined groups, allowing identification of adulterated and non-adulterated samples. In the second application, the array consisted of ten pH indicators incorporated into a starch-based film, exposed to foods stored in closed jars for 48 hours. Perceptible changes in color patterns became evident after 21 hours, indicating the first signs of decomposition in the three types of meat. Chemometric analysis allowed discrimination not only of the meat type but also of different stages of deterioration, demonstrating the system's potential for monitoring and quality control applications. In both cases, digital images before and after exposure to volatile compounds were obtained using a smartphone. RGB values were extracted using appropriate software, and the recorded color changes provided a unique digital color map fingerprint for each evaluated condition. The results demonstrate that the developed optoelectronic noses represent a promising tool for quality control, combining colorimetric sensors with digital analysis and multivariate statistics to differentiate complex samples and contribute to rapid monitoring of authenticity in essential oils and freshness in meat products.

Keywords: quality control; optoelectronic noses; digital images; multivariate data analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Semelhança entre o sistema biológico olfativo e um nariz optoeletrônico.....	17
Figura 2 – Distribuição das publicações sobre o nariz optoeletrônico seguindo as categorias do Web of Science. Base de dados: <i>Web of Science</i> . Palavras-chave: <i>optoelectronic nose</i> ; <i>colorimetric sensor array</i>	18
Figura 3 – Representação de um arranjo de sensores colorimétricos antes e após a exposição com o analito e o mapa diferencial resultante.	19
Figura 4 – Simulação do perfil colorimétrico de um arranjo de sensores com reagentes colorimétricos de diferentes classes.	20
Figura 5 – Estruturas moleculares representativas de indicadores ácido / base de Lewis.....	21
Figura 6 – Estrutura molecular e faixa de viragem de cor de alguns indicadores de pH.	23
Figura 7 – Estruturas moleculares representativas de alguns corantes redox comuns.	24
Figura 8 – Deslocamentos solvatocrônicos de merocianina em vários solventes com polaridades diferentes.....	26
Figura 9 – Estruturas moleculares representativas de alguns corantes solvatôcromicos comuns.	26
Figura 10 – Cubo de cores do modelo RGB. Representação da escala de cinza desde a coloração preta (0, 0, 0) na origem até a coloração branca (1, 1, 1).	28
Figura 11 – Estruturas moleculares representativas de compostos de óleos essenciais.	44
Figura 12 – Exemplos de essências usadas como aromatizantes artificiais.	46
Figura 13 – Esquema ilustrativo da exposição do dispositivo de papel aos voláteis dos óleos essenciais.	52
Figura 14 – Desenho ilustrativo do dispositivo em papel com 9 <i>spots</i> para acomodação dos reagentes colorimétricos.	53
Figura 15 – Dispositivo analítico à base de papel com 9 spots para acomodação dos reagentes colorimétricos.	53
Figura 16 – Fluxograma com as etapas para obtenção e tratamento de imagens digitais.	55
Figura 17 – Estruturas moleculares representativas dos reagentes colorimétricos utilizados no nariz optoeletrônico à base de papel.	57
Figura 18 – Avaliação da influência do fluxo de ar de amostragem na resposta total do sensor	59
Figura 19 – Avaliação do tempo de amostragem por meio na resposta total do sensor.....	60

Figura 20 – Mapa diferencial de cores para os voláteis dos óleos essenciais e essências avaliadas.....	61
Figura 21 – Dendrograma resultante da análise HCA referente as amostras de óleos essenciais e essências.....	63
Figura 22 – Gráfico de scores da PCA indicando a separação à composição volátil dos óleos essenciais avaliados em PC1 x PC2 x PC3.	64
Figura 23 – Gráfico de pesos para (a) PC1xPC e (b)PC2xPC.	66
Figura 24 – Gráficos de scores das duas primeiras componentes principais mostrando a separação bidimensional de amostras adulteradas e não adulteradas em (a) alecrim e (b) lavanda.....	67
Figura 25 – Produção mundial de carne suína, de frango e bovina, milhões de toneladas, entre 2016 e 2024.	73
Figura 26 – Exemplos representativos de compostos com importância para o aroma da carne.	73
Figura 27 – Estrutura química da a) amilose e b) amilopectina.	76
Figura 28 – Procedimento para preparação dos filmes à base de amido.	78
Figura 29 – Desenho ilustrativo do dispositivo à base de amido com 10 spots para acomodação dos reagentes colorimétricos.	79
Figura 30 – Dispositivo analítico à base de amido com 10 spots para acomodação dos reagentes colorimétricos.	79
Figura 31 – Desenho ilustrativo do recipiente utilizado para acomodar o alimento e os arranjos de sensores.	80
Figura 32 – Estruturas moleculares representativas dos reagentes colorimétricos utilizados no nariz optoeletrônico à base de amido de mandioca.	82
Figura 33 – Mapa diferencial de cor para três tipos de carne, incluindo (a) carne de frango, (b) carne bovina e (c) carne suína a 25 °C durante 48 h de armazenamento.	84
Figura 34 – Gráfico da avaliação da resposta global do opto-nariz referente aos voláteis de carnes à temperatura ambiente em função do tempo.....	85
Figura 35 – Gráficos de pontuação PCA mostrando a separação bidimensional com base na resposta do nariz optoeletrônico após 1, 3, 6, 9, 21, 24, 27 e 48h: (a) carne bovina, (b) carne de frango e (c) carne suína.	87
Figura 36 – Dendrograma resultante da análise HCA referente aos três produtos alimentícios em relação ao tempo de exposição. (a) carne bovina, (b) carne de frango e (c) carne suína. ..	90

Figura 37 – (A) Imagens representativas de filmes à base de amido contendo alaranjado de metila e vermelho de metila antes, (B) após 2 minutos e (C) após 2 minutos de exposição a vapores ácidos ou básicos.....94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de algumas aplicações utilizando narizes optoeletrônicos.....	18
Tabela 2 – Normalização de valores de diferença de cor para escala de 8 bits.....	29
Tabela 3 – Principais óleos essenciais do mercado global: espécies botânicas produtoras e compostos majoritários.....	44
Tabela 4 – Reagentes utilizados no presente trabalho e suas respectivas procedências.....	50
Tabela 5 – Óleos essenciais utilizados no presente trabalho e suas respectivas procedências.	51
Tabela 6 – Reagentes colorimétricos utilizados no nariz optoeletrônico à base de papel.....	57
Tabela 7 – Composição química aproximada de alguns cortes de carne (%).	72
Tabela 8 – Principais compostos sulfurosos e nitrogenados identificados na deterioração da carne.....	81
Tabela 9 – Comparação do nariz optoeletrônico à base de amido proposto com estudos publicados anteriormente empregando abordagens baseadas em arranjo para detecção de carnes.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CSA	Arranjo de Sensores Colorimétricos
PADs	Dispositivos de papel (do inglês <i>paper based analytical devices</i>)
ED	Distância Euclidiana
EOs	Óleos Essenciais
<i>e-nose</i>	nariz eletrônico, (do inglês <i>electronic nose</i>)
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquicos, (do inglês <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>)
<i>opto-noses</i>	Narizes optoeletrônicos (do inglês <i>optoelectronic noses</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais, (do inglês <i>Principal Component Analysis</i>)
RGB	Vermelho, verde e azul, (do inglês <i>red, green, and blue</i>)
SVD	Decomposição de valor singular

SUMÁRIO

DADOS CURRICULARES	2
AGRADECIMENTOS	7
RESUMO	9
ABSTRACT.....	10
LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	15
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Sistema Olfativo dos mamíferos e do ser humano	12
1.2 Sistema Olfativo Artificial.....	14
1.3 Narizes Optoeletrônicos	15
1.3.1 <i>Principais classes de reagentes</i>	18
1.3.2 <i>Substratos sólidos para deposição dos sensores colorimétricos</i>	26
1.3.3 <i>Detecção colorimétrica</i>	27
1.3.4 <i>Modelo de cores RGB</i>	28
1.4 Ferramentas Quimiométricas.....	37
1.4.1 <i>Análise de Componentes Principais – PCA</i>	38
1.4.2 <i>Análise de Agrupamentos Hierárquicos – HCA</i>	39
2 OBJETIVOS	41
2.1 Objetivo Geral	41
2.2 Objetivos Específicos	41
APLICAÇÃO I.....	42
3 DISPOSITIVO ANALÍTICO BASEADO EM PAPEL PARA A DISCRIMINAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS E ESSÊNCIAS UTILIZANDO FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS	43
3.1 Óleos essenciais e essências sintéticas	43
3.1.1 <i>Definição, importância e aplicações</i>	43
3.2 Adulterações dos óleos essenciais	47

3.3	Controle de qualidade dos óleos essenciais.....	48
3.4	Materiais e Métodos	50
3.4.1	<i>Reagentes e soluções.....</i>	50
3.4.2	<i>Método de análise de óleos essenciais</i>	50
3.5	Instrumentação e Materiais.....	52
3.5.1	<i>Design e construção de dispositivos em papel (PADs)</i>	52
3.5.2	<i>Processamento e tratamento de imagens digitais</i>	53
3.5.3	<i>Análise Quimiométrica</i>	55
3.6	Resultados e Discussão.....	56
3.6.1	<i>Avaliação dos reagentes colorimétricos para discriminação de óleos essenciais.</i>	56
3.6.2	<i>Otimização das condições operacionais do nariz optoeletrônico</i>	58
3.6.3	<i>Avaliação das respostas do nariz optoeletrônico ao odor de óleos essenciais</i>	60
3.6.4	<i>Classificação de óleos essenciais usando ferramentas quimiométricas</i>	61
3.6.5	<i>Influência de cada corante na identificação de compostos voláteis emitidos por diferentes óleos essenciais.....</i>	64
3.6.6	<i>Discriminação de óleos essenciais adulterados com acetato de etila</i>	66
3.7	Conclusões.....	68
APLICAÇÃO II		70
4	MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE CARNES UTILIZANDO NARIZES OPTOELETRÔNICOS À BASE DE AMIDO	71
4.1	Composição química das carnes	71
4.2	Compostos voláteis e odoríferos na carne	73
4.3	Controle de qualidade de carnes	74
4.4	Utilização de amido de mandioca como arranjo em dispositivos colorimétricos	
	75	
4.5	Materiais e Métodos	78
4.5.1	<i>Preparo de filme à base de amido de mandioca contendo os reagentes colorimétricos</i>	78
4.5.2	<i>Preparo das amostras.....</i>	79

4.5.3 <i>Tratamento de dados</i>	80
4.6 Resultados e Discussão.....	81
4.6.1 <i>Avaliação dos reagentes colorimétricos para o monitoramento dos produtos voláteis de decomposição das carnes</i>	81
4.6.2 <i>Avaliação do monitoramento dos produtos voláteis de decomposição de carnes à temperatura ambiente</i>	83
4.6.3 <i>Aplicação do nariz optoeletrônico para detectar deterioração de carnes usando ferramentas quimiométricas</i>	85
4.6.4 <i>Estabilidade da cor do substrato de amido utilizado como detector colorimétrico</i>	
92	
4.6.5 <i>Comparação com outros trabalhos</i>	94
4.7 Conclusões.....	96
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	99
REFERÊNCIAS	100

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será apresentada uma introdução ao objeto de estudo desta tese, isto é, nariz optoeletrônico e sistemas olfativos artificiais. Para isso, as seções foram organizadas da seguinte forma: sistema olfativo de mamíferos e seres humanos (Seção 1.1); sistema olfativo artificial (Seção 1.2); narizes optoeletrônicos (Seção 1.3); e ferramentas quimiométricas (Seção 1.4). Os capítulos subsequentes tratam das aplicações dessa abordagem: o Capítulo 2 apresenta a aplicação de um nariz optoeletrônico à base de papel para a discriminação de óleos essenciais e essências utilizando ferramentas quimiométricas; e o Capítulo 3 descreve a aplicação de um nariz optoeletrônico à base de amido de mandioca para monitorar, em tempo real, os produtos voláteis provenientes da decomposição de carnes. Ambos os capítulos apresentam os materiais e métodos empregados, bem como os resultados obtidos e suas respectivas discussões. Por fim, o Capítulo 4 expõe as conclusões obtidas a partir das aplicações desenvolvidas neste trabalho.

1.1 Sistema Olfativo dos mamíferos e do ser humano

A sensibilidade e a diversidade dos sistemas olfativos dos mamíferos são impressionantes, possibilitando que milhares de compostos voláteis de baixa massa molecular, principalmente compostos orgânicos e comumente referidos como odores, sejam identificados e discriminados (Firestein, 2001). Os odores são identificados a partir da interação entre as células olfativas (milhões delas) e os compostos químicos, gerando sinais elétricos. Esses sinais são transmitidos para o cérebro e o conjunto de informações são decodificados e relacionados com aquele odor específico (Sharma *et al.*, 2019).

Estima-se que os humanos podem discriminar aproximadamente 10.000 a 100.000 moléculas. Embora este número nunca tenha sido validado empiricamente, diversos estudos estimam a capacidade do nariz humano em detectar centenas de milhares, até 1 trilhão de odores distintos (Bushdid *et al.*, 2014; Tromelin, 2016). Por meio do sentido do olfato, esses compostos nos fornecem informações importantes que usamos constantemente em nossa vida diária (Gaillard; Rouquier; Giorgi, 2004). Por exemplo, o olfato tem a missão de ajudar a identificar alimentos estragados ou ambientes perigosos – como o cheiro de gás vazando, além também de aguçarem nossa gula – como um aroma inconfundível de um café passado na hora.

Nos seres humanos, o epitélio olfativo está localizado na região superior das fossas nasais e é formado por células especializadas denominadas quimiorreceptoras olfatórias,

responsáveis pela percepção dos odores. Essas células possuem extensões altamente sensíveis, chamadas cílios olfatórios, que se encontram imersos em uma camada de muco que reveste as fossas nasais. Durante a respiração, diversas moléculas transportadas pelo ar se ligam a esses receptores, desencadeando impulsos elétricos (ou impulso nervoso) que viajam pelo nervo olfatório até o bulbo olfatório. Por meio do trato olfativo, as informações são encaminhadas córtex olfativo, permitindo ao cérebro interpretar os odores e suas combinações (Buck; Bargmann, 2000).

Em mamíferos, o processo olfativo inicia-se na cavidade nasal, na superfície do epitélio olfatório, quando moléculas odoríferas se ligam a receptores olfativos, que pertencem à superfamília de receptores acoplados à proteína G, a maior subfamília de receptores. Esses receptores são expressos nos cílios que emergem dos dendritos dos neurônios sensoriais olfativos, imersos no muco da superfície nasal. A ligação da molécula ao receptor induz uma cascata de transdução, alterando o potencial de membrana do neurônio e gerando um sinal elétrico que se propaga pelo axônio até os glomérulos localizados fora do bulbo olfatório. Os glomérulos são estruturas esféricas que recebem axônios de neurônios sensoriais, onde ocorrem interações sinápticas complexas. A informação olfativa processada é então transmitida ao cérebro por axônios das células do bulbo olfatório. A ativação combinatória dos receptores por um odorante específico resulta em um sinal integrado no córtex, que gera a percepção olfativa (Gaillard; Rouquier; Giorgi, 2004; Tromelin, 2016).

Apesar da capacidade olfativa humana ser um pouco restrita em relação à de alguns outros mamíferos, somos capazes de identificar milhares de moléculas olfativas distintas (odorantes). Os odores podem apresentar variações em termos de tamanho, formato, grupos funcionais e carga. No entanto, diferenças sutis na estrutura de um odorizante podem resultar em alterações significativas na qualidade do cheiro (Gaillard; Rouquier; Giorgi, 2004).

Em geral, mamíferos possuem cerca de 1.000 receptores, enquanto os seres humanos em torno de 400 receptores olfativos ativos. Estes não se fundamentam no conceito convencional de reconhecimento do tipo "chave e fechadura", mas no padrão de resposta combinado de centenas e/ou milhares de receptores. Em outras palavras, nossa percepção dos odores não se baseia na detecção de moléculas específicas pelos sensores do sistema olfativo, mas na formação de um padrão de resposta resultante de interações cruzadas semi-seletivas entre a mistura volátil e os receptores (Li; Askim; Suslick, 2018).

1.2 Sistema Olfativo Artificial

O conceito por trás dos sistemas olfativos resultou no progresso em várias áreas relacionada a sensores. O desenvolvimento de materiais sensíveis a diferentes compostos químicos combinado com técnicas de processamento de informações foram fundamentais para a criação de sistemas olfativos artificiais, também conhecido como nariz eletrônico (*electronic nose, e-nose*) (Pearce, 1997).

Arranjos de sensores baseados no conceito de narizes eletrônicos usam diferentes elementos sensores de reação cruzada que interagem com analitos, mais comumente por meio de adsorção física. Essa interação resulta em respostas elétricas, como variações na resistência elétrica do material. A partir do conjunto de respostas obtidas por cada elemento sensor, uma matriz de dados é criada e a amostra é identificada a partir da comparação do padrão de resposta com uma biblioteca pré-estabelecida (Li; Askim; Suslick, 2018).

Nariz eletrônico foi definido como "um instrumento que compreende um conjunto de sensores eletroquímicos com especificidade parcial e um sistema de reconhecimento de padrões adequado, capaz de reconhecer odores simples ou complexos" (Pearce, 1997). Entre suas principais características, destacam-se: baixo custo, facilidade de manuseio, boa portabilidade, tamanho reduzido, resposta rápida, ausência de necessidade de reagentes químicos para análise e ampla gama de aplicações (Escuderos *et al.*, 2013).

O primeiro protótipo funcional de nariz eletrônico foi desenvolvido por Persaud e Dodd (1982). Esses autores introduziram a ideia de um nariz eletrônico como um dispositivo para imitar a discriminação do sistema olfativo de mamíferos para odores. Eles utilizaram três sensores diferentes e identificaram diferentes misturas voláteis pela geração elétrica das respostas semi-seletivas (Röck; Barsan; Weimar, 2008).

Desde então, uma ampla variedade de materiais tem sido empregado como elementos sensores, incluindo óxidos metálicos, polímeros semicondutores e sensores eletroquímicos, ampliando cada vez mais o campo de aplicação dos narizes eletrônicos (Wilson; Baietto, 2009). Além disso, a evolução tecnológica permitiu a exploração desse dispositivo em diversas novas áreas, como agricultura, monitoramento ambiental, indústria de alimentos e bebidas, diagnósticos médicos, setor farmacêutico, automobilístico e aeroespacial, detecção de explosivos, entre outros. Essas aplicações têm sido extensivamente reportadas na literatura (Wilson; Baietto, 2009; Banerjee *et al.*, 2016; Kress-Rogers, 2024).

Apesar de suas amplas aplicações e avanços tecnológicos significativos, os *e-noses* possuem algumas limitações importantes que devem ser consideradas, como: alta sensibilidade às variações de temperatura e umidade, envelhecimento e desgaste natural dos elementos sensores, além de menor eficiência na detecção de gases de baixo peso molecular (Arshak *et al.*, 2004; Wilson, 2012).

O caminho para contornar essas limitações foi o desenvolvimento de arranjo de sensores utilizando outros elementos. Uma proposta interessante para reduzir o desgaste e envelhecimento natural dos sensores é a separação dos elementos sensores com os componentes eletrônicos para que fosse fácil o uso de arranjos descartáveis. Também é necessário que os elementos sejam resistentes à mudança de umidade, através da produção de substratos hidrofóbicos para a incorporação (impregnação) dos sensores. E, por último, o princípio de reconhecimento deveria abranger uma variedade maior de interações químicas, ampliando a dimensionalidade dos dados produzidos e aprimorando a habilidade de distinguir entre misturas de moléculas parecidas (Li; Askim; Suslick, 2018).

1.3 Narizes Optoeletrônicos

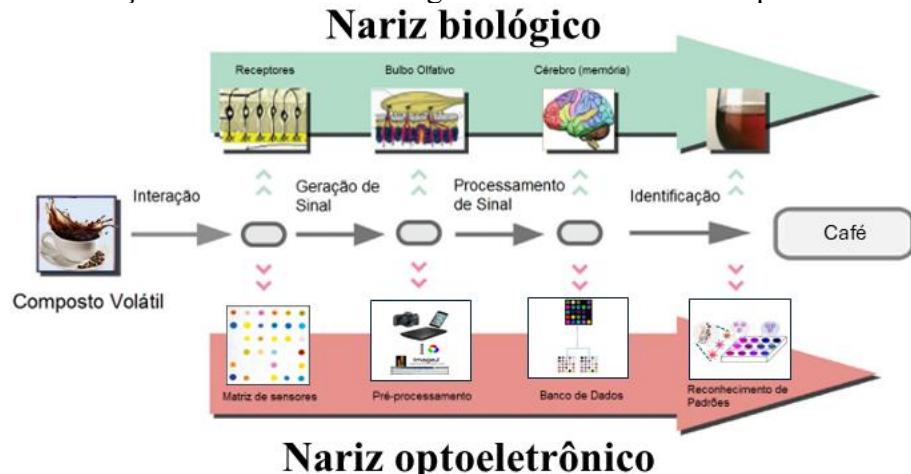
O avanço progressivo de novas técnicas em sensoriamento químico possibilitou a criação de diversos sensores úteis que não dependem de respostas elétricas, servindo como alternativas para os narizes eletrônicos. Dentre esses, os sensores ópticos se destacam particularmente. Os sensores ópticos mais comuns se baseiam em mudanças colorimétricas ou fluorescentes resultantes de interações intermoleculares entre o cromóforo ou fluoróforo com os analitos. Ao combinar técnicas baseadas em matrizes que utilizam uma variedade química de elementos sensores de reação cruzada com novos métodos de imagem digital, é possível criar um padrão composto de resposta que funciona como uma "impressão digital" óptica exclusiva para qualquer analito fornecido. Por analogia, essas matrizes de sensores ópticos são comumente referidas como narizes ou línguas optoeletrônicas (Li; Askim; Suslick, 2018).

Narizes ou línguas optoeletrônicas (*optoelectronic noses, opto-noses*) – também conhecidos como – arranjo de sensores colorimétricos (ASC) foi proposto pela primeira vez por Suslick e Rakow no início dos anos 2000, para discriminar, de forma visual, diferentes classes de compostos orgânicos voláteis (COVs) utilizando metaloporfirinas como reagentes colorimétricos (Rakow; Suslick, 2000). Esses arranjos utilizam elementos sensores que produzem respostas a partir de diferentes tipos de interação, diferentemente aos narizes

eletrônicos que produzem resposta apenas após o fenômeno de adsorção física. Além disso, nesse tipo de sensor, ao invés de utilizar sinais de resposta individuais, as respostas de todos os elementos sensores são coletados para cada analito ou mistura, o que resulta em uma resposta semelhante a uma impressão digital ao analito (Janzen *et al.*, 2006; Bigdeli *et al.*, 2017). Dessa maneira, um perfil padrão de respostas, ou impressão digital, produzidas pelo arranjo proporciona a discriminação de analitos ou misturas semelhantes. No *opto-nose*, as respostas produzidas são referentes a mudança de cor provocada pela interação entre o analito e o elemento sensor (corante ou reagente colorimétrico) em fase gasosa ou líquida. Isso fornece uma alta dimensionalidade para detecção química que permite alta sensibilidade (frequentemente até níveis de partes por bilhão (*ppb*) ou mesmo partes por trilhão (*ppt*)) (Li; Askim; Suslick, 2018).

Conforme mencionado, os narizes optoeletrônicos são baseados no processo de identificação do odor, trabalhando de maneira similar aos sistemas olfativos naturais, com sensores colorimétricos que substituem os receptores biológicos dos mamíferos. A Figura 1 demonstra essa semelhança. No nariz biológico, os compostos presentes nas amostras são reconhecidos pelos receptores, que geram um sinal enviado ao bulbo olfativo. Este, por sua vez, processa esses sinais e encaminha as informações ao cérebro que, por meio da decodificação e memória, reconhece a amostra (Santos; Lozano; Aleixandre, 2017). Para o *opto-nose*, o procedimento é similar: inicialmente, o contato com a amostra é realizado pelos reagentes colorimétricos, que mudará de cor. Uma imagem digital do dispositivo é obtida e a intensidade da cor é extraída por meio do tratamento utilizando *software* gráfico como o sistema de cores RGB. Esses dados são armazenados em uma planilha (banco de dados), oferecendo uma resposta global (impressão digital) para o reconhecimento de padrões. Dessa forma, o sistema biológico não identifica uma substância específica, mas agrupa toda a informação em padrões que o cérebro decodifica, o que também pode ser visto como impressão digital molecular. Assim, reconhece-se o sabor do café, mas não se dá conta de que ele é formado por mais de mil moléculas distintas.

Figura 1 – Semelhança entre o sistema biológico olfativo e um nariz optoeletrônico.



Fonte: Adaptado de: (Santos; Lozano; Aleixandre, 2017, p. 178).

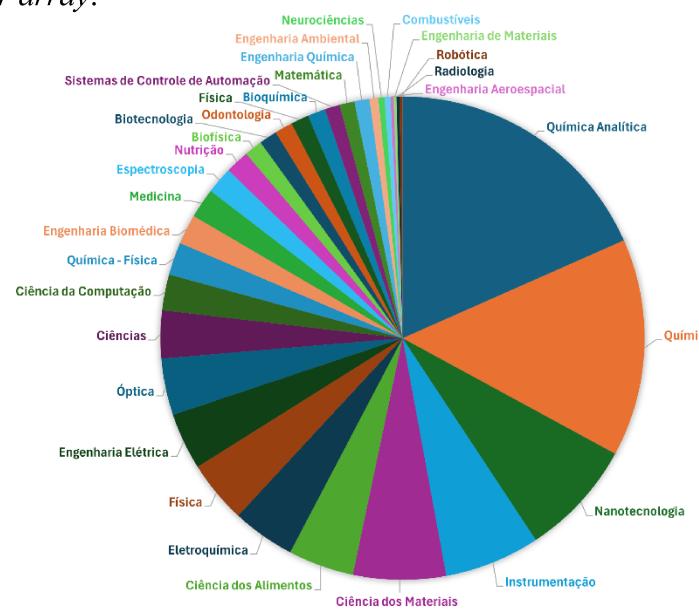
A Figura 2 apresenta a distribuição das publicações relacionadas ao nariz optoeletrônico, categorizadas segundo as áreas do conhecimento classificadas pelo *Web of Science*. Observa-se uma forte predominância da área de Química Analítica, que representa aproximadamente 17% das publicações. Esse destaque evidencia o papel central dessa área nas pesquisas que envolvem narizes optoeletrônicos, especialmente em pesquisas voltadas à detecção, controle de qualidade e desenvolvimento de sensores.

Na sequência, destacam-se as áreas de Química (14%), Nanotecnologia (9%), Instrumentação (7%) e Ciência dos Materiais (7%), áreas fortemente ligadas à inovação e tecnologia. Outras áreas com participação relevante incluem Eletroquímica e Ciência dos Alimentos com (5%) cada, enquanto Física e Engenharia Elétrica contribuem com (4%) cada. As demais áreas, como Medicina, Engenharia Biomédica, Ciência da Computação, Bioquímica, Biotecnologia, Robótica, entre outras, apresentam menor representatividade, entre (1%) e 3%, ainda assim refletem o amplo interesse científico e tecnológico no tema.

No geral, a forte presença da Química Analítica reforça seu papel como base metodológica para o desenvolvimento de sistemas sensoriais, como os narizes optoeletrônicos, sendo fundamental na construção, calibração e validação desses dispositivos em diferentes matrizes e aplicações.

Analizando a Figura 2, pode-se concluir que as publicações de artigos científicos que utilizam o nariz optoeletrônico têm ganhado atenção da comunidade científica, demonstrando estudos em diversas áreas de pesquisa. Isso se deve, à busca de aplicações que requerem análise rápida com baixo custo e operação simples.

Figura 2 – Distribuição das publicações sobre o nariz optoeletrônico seguindo as categorias do Web of Science. Base de dados: *Web of Science*. Palavras-chave: *optoelectronic nose; colorimetric sensor array*.



Essa abordagem tem sido utilizada com sucesso em aplicações como detecção de explosivos, identificação de proteínas e bactérias, controle de qualidade de alimentos e bebidas, cenários médicos e podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Exemplos de algumas aplicações utilizando narizes optoeletrônicos.

Aplicação	Referências
Explosivos	Salles <i>et al.</i> (2014), Peters <i>et al.</i> (2015), Askim <i>et al.</i> (2016)
Proteínas	Li <i>et al.</i> (2015), Wang <i>et al.</i> (2017)
Bactérias e Fungos	Carey <i>et al.</i> (2011), Lonsdale <i>et al.</i> (2013)
Qualidade de alimentos	Lim <i>et al.</i> (2008), Musto e Suslick (2010); Conrado <i>et al.</i> (2021), Roveda Jr <i>et al.</i> (2024)
Qualidade de bebidas	Zhang e Suslick (2007), Li e Suslick (2018), Kim e Kang (2018)
Cenários médicos	Mazzzone <i>et al.</i> (2012), Lim <i>et al.</i> (2016)

Fonte: elaborado pela autora.

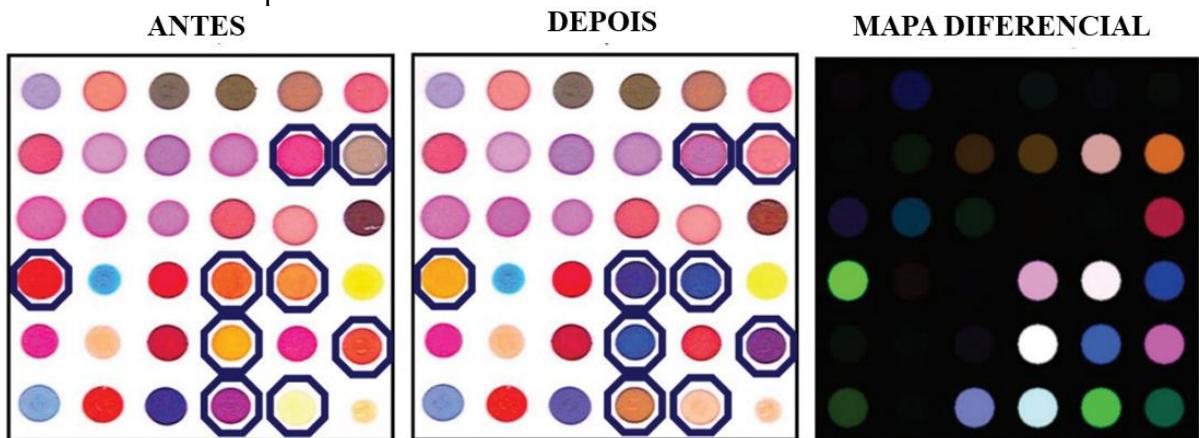
1.3.1 Principais classes de reagentes

A escolha dos reagentes colorimétricos que farão parte do arranjo de sensores é baseada em dois pré-requisitos fundamentais: (1) o corante deve conter um centro de interação com os

analitos e (2) cada centro de interação deve estar acoplado a um cromóforo intenso (Suslick, 2004).

O princípio de funcionamento de um arranjo colorimétrico se baseia na mudança de cor resultante das interações moleculares entre o analito e diversas classes de corantes. As mudanças de cores de cada elemento sensor do arranjo são usadas para construir mapas diferenciais de cor que resultam em uma impressão digital única (ou do inglês, *fingerprint*). Geralmente, a mudança de cor é extraída das imagens antes e após a exposição com o analito (Askim *et al.*, 2016). A Figura 3 apresenta um esquema ilustrativo do processo de aquisição de um mapa diferencial por meio da aplicação de um nariz optoeletrônico.

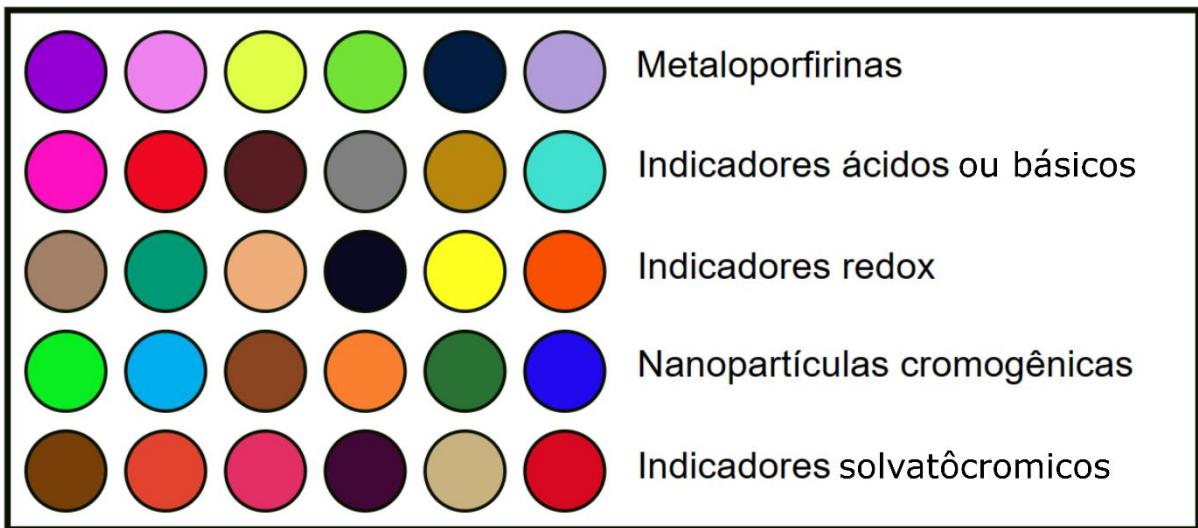
Figura 3 – Representação de um arranjo de sensores colorimétricos antes e após a exposição com o analito e o mapa diferencial resultante.



Fonte: Adaptado de: (Janzen *et al.*, 2006).

As classes de corantes mais comuns que atendem aos pré-requisitos para utilização nos *opto-noses* são: (i) ácido/base de *Lewis* (por exemplo, corantes contendo íons metálicos – metaloporfirinas), (ii) ácidos ou bases de *Brønsted* (por exemplo, indicadores de pH), (iii) corantes redox (por exemplo, azul da Prússia), (iv) materiais agregativos cromogênicos (por exemplo, nanopartículas plasmônicas), e (v) corantes solvatocrônicos, que mudam de cor em função da polaridade do meio (por exemplo, corante de Reichardt). A escolha dos corantes na confecção de um arranjo é regida pelo uso pretendido e deve-se considerar se este arranjo se destina a discriminação de várias classes de analitos ou se terá uma aplicação focada a uma classe (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013). A Figura 4 apresenta um exemplo de um nariz optoeletrônico contendo as principais classes de reagentes colorimétricos imobilizados em um substrato sólido.

Figura 4 – Simulação do perfil colorimétrico de um arranjo de sensores com reagentes colorimétricos de diferentes classes.



Fonte: Adaptado de: (Dias; Petrucci, 2023).

Neste sentido, essas classes de reagentes colorimétricos serão discutidas de maneira mais detalhada a seguir.

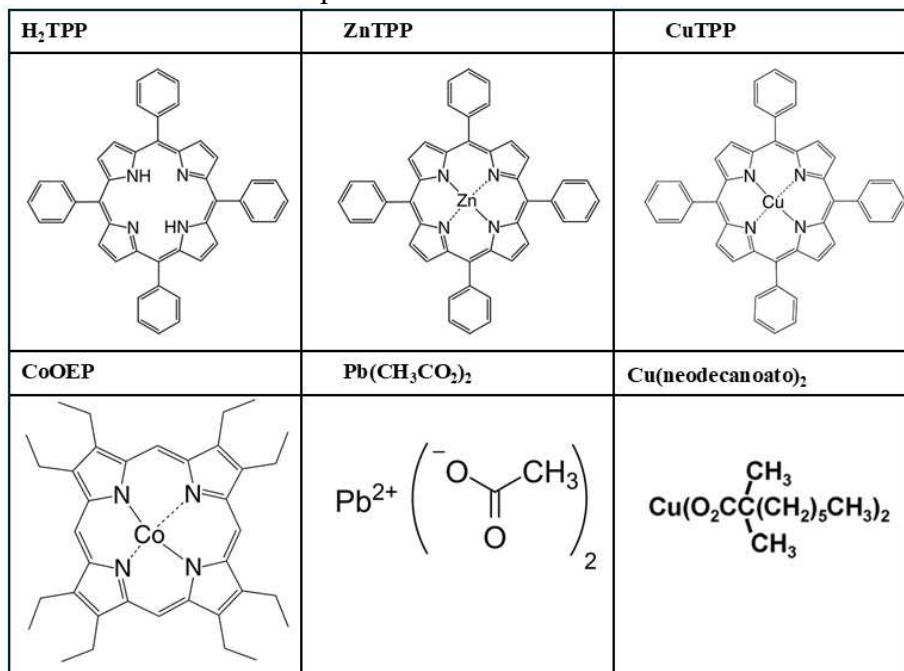
(i) Na química de coordenação e em sistemas sensoriais baseados em interações moleculares, é fundamental compreender o comportamento ácido-base sob a perspectiva da teoria de *Lewis*. Segundo essa definição, uma base de *Lewis* é qualquer espécie capaz de doar um par de elétrons, enquanto um ácido de *Lewis* é aquela que aceita um par de elétrons. Essa abordagem amplia a compreensão além da tradicional teoria de *Brønsted-Lowry*, permitindo explicar interações que não envolvem diretamente íons H^+ (Cotton, 1964).

Diversos compostos voláteis responsáveis por odores intensos, como tióis, fosfinas, aminas e ácidos carboxílicos, atuam como bases de *Lewis*, uma vez que possuem pares de elétrons disponíveis nos átomos de enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio. Esses pares podem ser doados a centros eletrofílicos, como íons metálicos, resultando na formação de complexos. Para a detecção dessas bases de *Lewis*, o uso de ácidos de *Lewis* como elementos sensores representa uma escolha lógica, alinhando-se com o possível papel de íons metálicos no funcionamento do sistema olfativo (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013).

Particularmente interessante é o caso dos ácidos carboxílicos, que, embora sejam classificados como ácidos segundo *Brønsted-Lowry* devido à capacidade de doar prótons, podem atuar como bases de *Lewis* ao interagirem com metais de transição. Nesses casos, os pares de elétrons localizados nos átomos de oxigênio da carbonila ($C=O$) ou da hidroxila ($-OH$) são doados ao metal, formando ligações coordenadas (Mitu; Baird, 2006).

As metaloporfirinas, que apresentam diferentes metais e substituintes periféricos, constituem uma escolha natural entre os corantes de ácido de *Lewis* para a identificação de voláteis devido à presença de sítios de coordenação axiais livres, à ocorrência de grandes variações espectrais durante a ligação com o ligante e à sua coloração intensa. Um exemplo desse fenômeno é observado na diferença de cor entre o sangue arterial, de tom vermelho escarlate, e o sangue venoso, de coloração mais arroxeada, evidenciando a detecção colorimétrica de O_2 quando este se liga ao ferro heme presente na hemoglobina. Além disso, as porfirinas apresentam efeitos solvatocrônicos significativos, que resultam em mudanças de cor perceptíveis após interagir com diversos compostos orgânicos voláteis (COVs), como aminas, tióis e fosfinas, assim como voláteis de interações mais fracas, como areos, halocarbonos e cetonas. Em razão dessas características, as metaloporfirinas são particularmente adequadas para a detecção colorimétrica de voláteis que atuam como ligantes metálicos, destacando-se especialmente na detecção de metais de transição do tipo d10 (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013). A Figura 5 apresenta exemplos representativos de metaloporfirinas e outros corantes de ácido / base de *Lewis* utilizados como sensores colorimétricos em narizes optoeletrônicos.

Figura 5 – Estruturas moleculares representativas de indicadores ácido / base de *Lewis*.

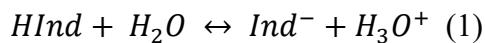


Fonte: elaborado pela autora.

(ii) De maneira geral, um indicador de pH é aplicado em solução líquida funcionando como um detector químico para íons hidrônio (H_3O^+). No entanto, apesar de serem usados dessa forma, alguns indicadores de pH também apresentam sensibilidade a determinados compostos

voláteis presentes no ar. De acordo com a teoria de *Brønsted-Lowry*, um ácido é qualquer espécie capaz de doar um próton (H^+), enquanto uma base é qualquer espécie capaz de aceitar um próton. Sob essa perspectiva, a coloração de soluções contendo esses indicadores varia em função do pH, pois ocorre alteração no espectro de absorção UV-Vis decorrente da protonação ou desprotonação das espécies químicas envolvidas conforme as variações do pH (Li; Askim; Suslick, 2018).

Os indicadores de pH normalmente são ácidos ou bases fracas, cujo equilíbrio entre a forma ácida ($HInd$) e a sua base conjugada (Ind^-) é determinado pelo valor de pKa , sendo representado pela equação (1):



Nesse equilíbrio, $HInd$ corresponde à forma ácida, enquanto Ind^- representa a base conjugada.

Os indicadores de pH são comumente usados devido ao seu baixo custo, fácil disponibilidade comercial e comportamento halocrômico consistente. Além disso, a combinação de diferentes indicadores com distintas faixas de pKa permite abranger uma ampla faixa de pH, ampliando as possibilidades de detecção de diferentes analitos (Xiao-Wei *et al.*, 2018). Por exemplo, o alaranjado de metila e o vermelho de metila exibem mudanças de cor apenas na faixa de pH 3~6, sendo, portanto, adequados para amostras ácidas. Em contrapartida, a fenolftaleína e a timolftaleína apresentam faixa de atuação entre pH 8 e 11, adequando-se melhor à detecção de amostras básicas. Por fim, corantes como azul de timol e azul de bromotimol apresentam cores distintas em meios ácido, neutro e alcalino, permitindo aplicações em uma ampla faixa de aplicações.

A Figura 6 apresenta as estruturas químicas e as respectivas faixas de transição de alguns desses indicadores de pH.

Figura 6 – Estrutura molecular e faixa de viragem de cor de alguns indicadores de pH.

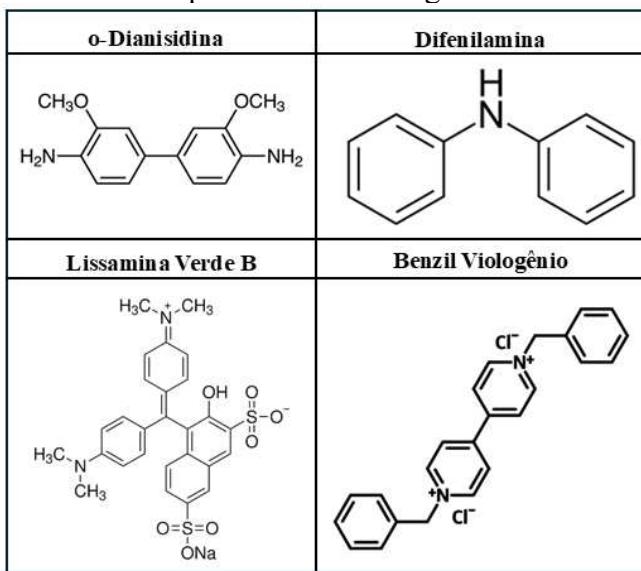
Indicador	Alaranjado de metila	Azul de bromotimol	Azul de timol
Estrutura			
Zona de viragem	3,1 a 4,4	6,2 a 7,6	1,2 a 2,8 8,0 a 9,6
Coloração	Vermelho amarelo	amarelo azul	Vermelho amarelo amarelo azul
Indicador	Vermelho de metila	Fenolftaleína	Timolftaleína
Estrutura			
Zona de viragem	4,4 a 6,2	8,0 a 10,0	9,4 a 10,6
Coloração	Vermelho amarelo	incolor rosa	incolor azul

Fonte: elaborado pela autora.

(iii) Indicadores de oxidação/redução (redox) são reagentes colorimétricos que apresentam mudanças de cor características quando ocorre uma variação no estado de oxidação (número de oxidação, NOX) do seu centro ativo, ao atingir um determinado potencial de eletrodo. Esses compostos orgânicos passam por reações redox reversíveis, permitindo sua utilização na detecção colorimétrica de espécies oxidantes ou redutoras presentes em amostras complexas. Entre os exemplos mais comuns estão o ácido anilínico, difenilamina, lissamina verde B, benzil viologênio, azul de metileno e azul do nilo (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013).

A Figura 7 apresenta exemplos representativos das estruturas moleculares de alguns desses compostos redox.

Figura 7 – Estruturas moleculares representativas de alguns corantes redox comuns.



Fonte: elaborado pela autora.

(iv) Indicadores cromogênicos são pigmentos incolores que se transformam em compostos coloridos por meio de processos biológicos. São empregados em testes bioquímicos e diagnósticos, principalmente na forma de substratos enzimáticos. Os indicadores cromogênicos podem ser utilizados em meios de cultura, como o ágar cromogênico, com o objetivo de identificar e diferenciar bactérias com base nas cores desenvolvidas durante o crescimento. Além disso, todos os tipos de nanomateriais, incluindo óxidos metálicos, nanotubos de carbono, variações de grafeno e pontos quânticos de carbono, têm sido empregados como sondas cromogênicas, sendo amplamente aplicados em biossensores e imunossensores, ampliando as possibilidades de detecção sensível e seletiva em sistemas optoeletrônicos (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013).

(v) Solvatocromismo é o termo utilizado para descrever o fenômeno observado quando há a mudança de cor de uma solução em função do solvente utilizado. Essa variação resulta de alterações na posição de uma banda de absorção na região UV-Vis de um composto, provocadas pela mudança da polaridade do meio. Todo processo que envolve mudanças de cor sem a ocorrência de quebra ou formação de ligações químicas, ou a adição de sais, é denominado solvatocromismo (Reichardt, 1994).

Existem dois tipos principais de solvatocromismo. O solvatocromismo negativo ocorre quando o estado fundamental do soluto é mais estabilizado que o estado excitado com o aumento da polaridade do solvente. Isso resulta em um deslocamento hipsocrômico (para menores comprimentos de onda, resultando em coloração azulada) na banda solvatocrômica do soluto. Normalmente, esse comportamento está associado a transições eletrônicas do tipo

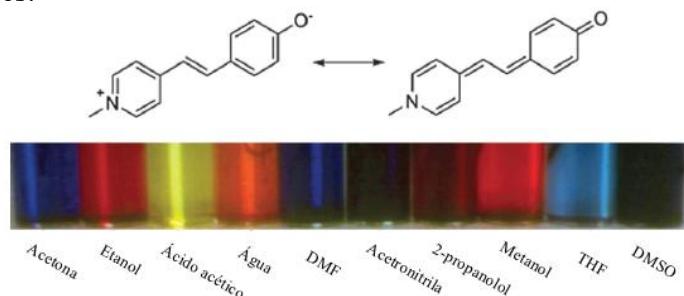
$\pi \rightarrow \pi^*$. Por outro lado, o solvatocromismo positivo é observado quando há maior estabilização do estado excitado do que do estado fundamental com o aumento da polaridade do solvente, levando a um deslocamento batocrômico (para maiores comprimentos de onda, resultando em coloração avermelhada). Neste caso, a transição eletrônica costuma ser do tipo $n \rightarrow \pi^*$, ou, até mesmo $\pi \rightarrow \pi^*$, quando já ocorrem interações fortemente polares entre soluto e solvente no estado fundamental. Em certos corantes, pode ocorrer ainda o chamado solvatocromismo reverso, no qual um deslocamento batocrômico é inicialmente observado com a redução da polaridade do solvente, mas, à medida que a polaridade continua a diminuir, o deslocamento passa a ser hipsocrômico. Assim, o mesmo corante pode apresentar tanto solvatocromismo positivo quanto negativo, dependendo das condições (Reichardt, 1994).

Os deslocamentos solvatocromáticos são determinados por interações intermoleculares entre o soluto e o solvente, que podem ser de natureza eletrostática (interações não-específicas) ou química (interações específicas). Devido à complexidade dessas interações e à limitação de modelos teóricos para explicá-las, diferentes parâmetros empíricos foram desenvolvidos para caracterizar a polaridade dos solventes. Entre as várias escalas de polaridade que surgiram dessa necessidade, aquelas baseadas no efeito da polaridade do solvente sobre a energia de excitação eletrônica de corantes orgânicos são as mais prevalentes na literatura. O uso de equações empíricas que relacionam deslocamentos batocrômicos (solvatocromismo positivo) e hipsocrômicos (solvatocromismo negativo) de espectros ópticos de moléculas orgânicas com a polaridade do solvente tornou-se fundamental para a compreensão das interações entre soluto e solvente (Paczkowski; Campo, 2023).

Dentre as escalas de polaridade do solvente existentes, destaca-se a escala $E_T(30)$, proposta por Dimroth e Reichardt em 1963. Ela é baseada no solvatocromismo negativo do corante de Reichardt, o 2,6-difenil-4-(2,4,6)-trifenilpiridíniofenolato (betaína). O parâmetro de polaridade do solvente $E_T(30)$ é calculado a partir da energia de transição obtida para o maior comprimento de onda da banda de absorção solvatocrômica do corante, sendo que quanto maior o valor de $E_T(30)$, maior será a polaridade do solvente (Reichardt, 1994; Paczkowski; Campo, 2023).

As mudanças espectrais provocadas pelo solvatocromismo podem ser tão expressivas que resultam em mudanças de cor claramente perceptíveis a olho nu, dependendo da polaridade do solvente em que o corante é dissolvido. A Figura 8 ilustra os deslocamentos solvatocrômicos de uma merocianina, a 1-metil-4-[oxociclohexadienilideno] etilideno]-1,4-dihidropiridina, em vários solventes com polaridades diferentes.

Figura 8 – Deslocamentos solvatocrônicos de merocianina em vários solventes com polaridades diferentes.

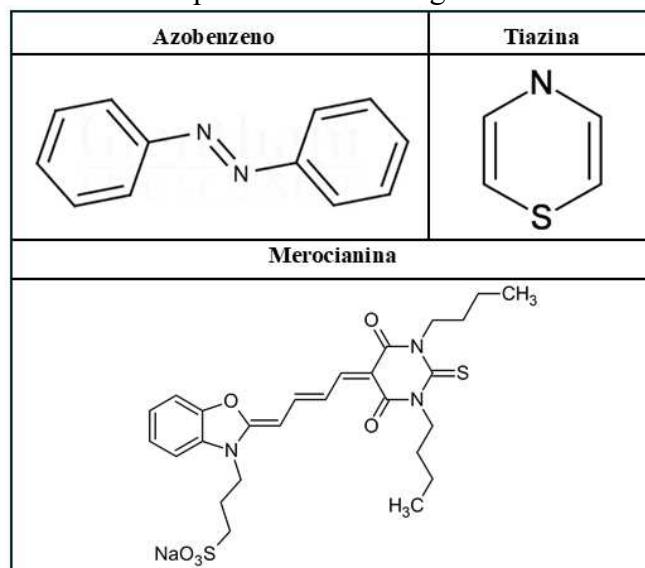


Fonte: Adaptado de: (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013).

As classes comuns de corantes solvatocrônicos incluem as merocianinas, azobenzenos, tiazinas, oxazonas e n-fenolato de piridínio betaína (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013).

A Figura 9 apresenta exemplos representativos das estruturas moleculares de alguns desses corantes solvatocrônicos.

Figura 9 – Estruturas moleculares representativas de alguns corantes solvatôcromicos comuns.



Fonte: elaborado pela autora.

1.3.2 Substratos sólidos para deposição dos sensores colorimétricos

Embora a escolha do corante seja um fator fundamental para a eficácia dos narizes optoeletrônicos, a funcionalidade do arranjo também é influenciada pelo substrato em que o corante é depositado (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013). Em geral, os substratos devem

atender às condições necessárias a seguir: (1) não reagir quimicamente com os corantes; (2) possuir propriedades de superfície que favoreçam a distribuição uniforme dos corantes; (3) apresentar um fundo branco homogêneo ou boa transparência; (4) ter caráter hidrofóbico para minimizar interferências da umidade ambiente; e (5) apresentar microestrutura acessível e alta área de superfície, de modo a favorecer a difusão dos analitos até os cromóforos (Xiao-Wei *et al.*, 2018).

Diversos tipos de substratos têm sido explorados na literatura para atender a essas demandas. Entre os mais utilizados, destacam-se: sílica-gel (Rakow; Suslick, 2000), papel de filtro (Dias; Batista; Petrucci, 2021) e membranas poliméricas produzidas por materiais poliméricos, tais como PET (Lim *et al.*, 2009), PVDF (Lagasse *et al.*, 2014) e PP (Askim *et al.*, 2016). Além disso, a deposição dos reagentes colorimétricos pode ser realizada por diferentes técnicas, incluindo métodos como *spin-coating*, impressão *inkjet* e sistemas robóticos de impressão do tipo *dip-pen*, cada um deles escolhido de acordo com a natureza do substrato, o tipo de corante utilizado e o objetivo específico do dispositivo.

1.3.3 Detecção colorimétrica

Em termos de respostas rápidas e de fácil interpretação, os sensores colorimétricos são referências, pois respondem visualmente com mudança da cor ou da intensidade quando expostos ao analito de interesse. Em comparação com outros métodos de detecção ou análise, os sensores colorimétricos apresentam diversas vantagens, como a possibilidade de uso por usuários não especializados e a capacidade de operação sem a necessidade de equipamentos complexos. Outro aspecto relevante é o baixo custo desse tipo de sistema, que pode ser aplicado em diferentes substratos. De fato, a área dos narizes optoeletrônicos tem ganhado destaque nas últimas décadas por oferecer análises com respostas rápidas, mesmo utilizando sistemas de baixo custo, reagentes de fácil obtenção e métodos experimentais simples (Liu; Zhuang; Wei, 2020; Calabretta *et al.*, 2020).

Ao utilizar matrizes sólidas para depositar os reagentes colorimétricos, a aquisição da imagem digital é realizada a partir da luz refletida pela superfície das regiões coloridas dos sensores colorimétricos na matriz impressa. Os avanços tecnológicos na fabricação de dispositivos para captura de imagens digitais proporcionaram inúmeras opções de ferramentas capazes de registrar essa luz refletida, tais como câmeras fotográficas, *webcams*, *smartphones* e *scanners* portáteis ou de mesa. Esses dispositivos podem ser facilmente miniaturizados e

possibilitam a realização de múltiplas análises por meio de um único instrumento portátil, facilitando o monitoramento no local (Diehl; Anslyn, 2013).

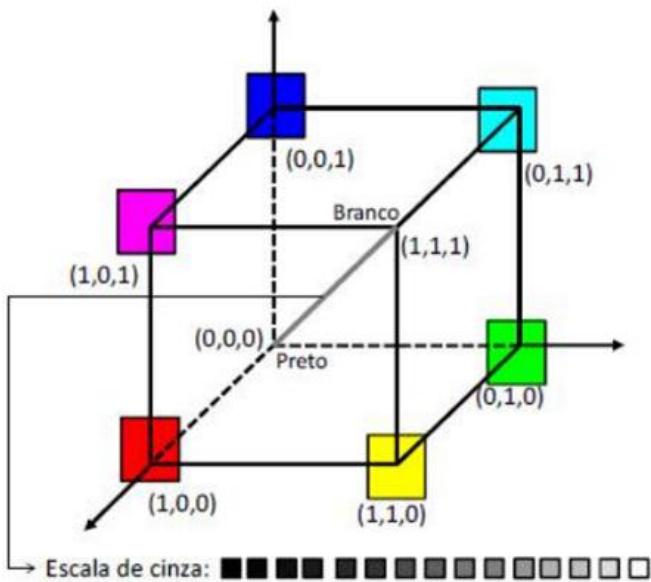
Após a obtenção da imagem digital do sistema analítico em estudo, o passo seguinte consiste na conversão dos parâmetros de cor em sinais analíticos. Para isso, softwares gráficos apropriados são necessários para extrair informações a respeito da composição da cor que compõe a imagem digital (Martinez *et al.*, 2008).

1.3.4 *Modelo de cores RGB*

O modelo RGB (do inglês *red, green and blue*) é o sistema de cores mais amplamente utilizado para expressar numericamente cores em dispositivos digitais. Esse modelo baseia-se no mecanismo de formação de cores do olho humano, na qual relaciona a combinação aditiva das três cores primárias: vermelho, verde e azul (Cardoso, 2014; Capitán-Vallvey *et al.*, 2015).

O espaço de cores RGB pode ser visualizado como um cubo tridimensional, conforme ilustrado na Figura 10, normalizados na faixa [0, 1] com valores de cinza na diagonal principal entre os valores de preto (0,0,0) na origem até os valores de branco (255, 255, 255) (Ibraheem *et al.*, 2012).

Figura 10 – Cubo de cores do modelo RGB. Representação da escala de cinza desde a coloração preta (0, 0, 0) na origem até a coloração branca (1, 1, 1).



Fonte: Adaptado de: (Cardoso, 2014).

A representação mais usual para se obter uma determinada cor é a utilização da escala de 0 a 255, uma vez que cada valor de cor corresponde a 1 byte (8 bits). Isso significa que cada

canal pode armazenar 8 bits de informação e que cada cor pode variar de 0 a 255 ($2^8=256$) tonalidades, totalizando mais de 16 milhões de combinações possíveis. Conforme ocorre variação das cores, estes valores são alterados. Assim, a cor verde intensa é obtida pela combinação (0, 255, 0); vermelho por (255, 0, 0); azul por (0, 0, 255); branco por (255, 255, 255); e preto por (0, 0, 0).

A obtenção numérica dos dispositivos colorimétricos baseiam-se na subtração das intensidades de cores antes e após a exposição do arranjo durante um período pré-determinado. A extração desses valores de RGB – é feita com a ajuda de um software desenvolvido para este fim, tais como *ImageJ*, *ColorGrab*, *Photometrix*, entre outros. Esses programas fornecem informações a respeito da composição da cor que compõe a imagem digital, que é relacionada com a mudança de cor de cada elemento sensor (corante) do arranjo, ou seja, o valor do canal vermelho após a exposição aos voláteis da amostra menos o valor do canal vermelho antes da exposição, valor de verde menos verde e de azul menos azul. Isso é obtido conforme as seguintes Equações (1) – (3):

$$\Delta R = R_a - R_b \quad (1)$$

$$\Delta G = G_a - G_b \quad (2)$$

$$\Delta B = B_a - B_b \quad (3)$$

onde *a* representa os valores obtidos após a exposição e *b* representa os valores obtidos antes a exposição dos analitos. Os termos ΔR , ΔG e ΔB representam, respectivamente, as variações nos canais vermelho, verde e azul.

Normalmente, alguns trabalhos necessitam expandir o intervalo de diferença de cor para 0 – 255, a fim de tornar perceptíveis mudanças sutis que não são visíveis a olho nu (Xiao-Wei *et al.*, 2018). Essa expansão está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Normalização de valores de diferença de cor para escala de 8 bits.

3 bits	4 bits	5 bits	6 bits	7 bits	8 bits
0	0	0	0	0	0
0,03125	0,0625	0,125	0,25	0,5	1
0,0625	0,125	0,25	0,5	1	2
0,09375	0,1875	0,375	0,75	1,5	3
0,125	0,25	0,5	1	2	4
0,15625	0,3125	0,625	1,25	2,5	5
0,1875	0,375	0,75	1,5	3	6
0,21875	0,4375	0,875	1,75	3,5	7

0,25	0,5	1	2	4	8
0,28125	0,5625	1,125	2,25	4,5	9
0,3125	0,625	1,25	2,5	5	10
0,34375	0,6875	1,375	2,75	5,5	11
0,375	0,75	1,5	3	6	12
0,40625	0,8125	1,625	3,25	6,5	13
0,4375	0,875	1,75	3,5	7	14
0,46875	0,9375	1,875	3,75	7,5	15
0,5	1	2	4	8	16
0,53125	1,0625	2,125	4,25	8,5	17
0,5625	1,125	2,25	4,5	9	18
0,59375	1,1875	2,375	4,75	9,5	19
0,625	1,25	2,5	5	10	20
0,65625	1,3125	2,625	5,25	10,5	21
0,6875	1,375	2,75	5,5	11	22
0,71875	1,4375	2,875	5,75	11,5	23
0,75	1,5	3	6	12	24
0,78125	1,5625	3,125	6,25	12,5	25
0,8125	1,625	3,25	6,5	13	26
0,84375	1,6875	3,375	6,75	13,5	27
0,875	1,75	3,5	7	14	28
0,90625	1,8125	3,625	7,25	14,5	29
0,9375	1,875	3,75	7,5	15	30
0,96875	1,9375	3,875	7,75	15,5	31
1	2	4	8	16	32
1,03125	2,0625	4,125	8,25	16,5	33
1,0625	2,125	4,25	8,5	17	34
1,09375	2,1875	4,375	8,75	17,5	35
1,125	2,25	4,5	9	18	36
1,15625	2,3125	4,625	9,25	18,5	37
1,1875	2,375	4,75	9,5	19	38
1,21875	2,4375	4,875	9,75	19,5	39
1,25	2,5	5	10	20	40
1,28125	2,5625	5,125	10,25	20,5	41

1,3125	2,625	5,25	10,5	21	42
1,34375	2,6875	5,375	10,75	21,5	43
1,375	2,75	5,5	11	22	44
1,40625	2,8125	5,625	11,25	22,5	45
1,4375	2,875	5,75	11,5	23	46
1,46875	2,9375	5,875	11,75	23,5	47
1,5	3	6	12	24	48
1,53125	3,0625	6,125	12,25	24,5	49
1,5625	3,125	6,25	12,5	25	50
1,59375	3,1875	6,375	12,75	25,5	51
1,625	3,25	6,5	13	26	52
1,65625	3,3125	6,625	13,25	26,5	53
1,6875	3,375	6,75	13,5	27	54
1,71875	3,4375	6,875	13,75	27,5	55
1,75	3,5	7	14	28	56
1,78125	3,5625	7,125	14,25	28,5	57
1,8125	3,625	7,25	14,5	29	58
1,84375	3,6875	7,375	14,75	29,5	59
1,875	3,75	7,5	15	30	60
1,90625	3,8125	7,625	15,25	30,5	61
1,9375	3,875	7,75	15,5	31	62
1,96875	3,9375	7,875	15,75	31,5	63
2	4	8	16	32	64
2,03125	4,0625	8,125	16,25	32,5	65
2,0625	4,125	8,25	16,5	33	66
2,09375	4,1875	8,375	16,75	33,5	67
2,125	4,25	8,5	17	34	68
2,15625	4,3125	8,625	17,25	34,5	69
2,1875	4,375	8,75	17,5	35	70
2,21875	4,4375	8,875	17,75	35,5	71
2,25	4,5	9	18	36	72
2,28125	4,5625	9,125	18,25	36,5	73
2,3125	4,625	9,25	18,5	37	74
2,34375	4,6875	9,375	18,75	37,5	75

2,375	4,75	9,5	19	38	76
2,40625	4,8125	9,625	19,25	38,5	77
2,4375	4,875	9,75	19,5	39	78
2,46875	4,9375	9,875	19,75	39,5	79
2,5	5	10	20	40	80
2,53125	5,0625	10,125	20,25	40,5	81
2,5625	5,125	10,25	20,5	41	82
2,59375	5,1875	10,375	20,75	41,5	83
2,625	5,25	10,5	21	42	84
2,65625	5,3125	10,625	21,25	42,5	85
2,6875	5,375	10,75	21,5	43	86
2,71875	5,4375	10,875	21,75	43,5	87
2,75	5,5	11	22	44	88
2,78125	5,5625	11,125	22,25	44,5	89
2,8125	5,625	11,25	22,5	45	90
2,84375	5,6875	11,375	22,75	45,5	91
2,875	5,75	11,5	23	46	92
2,90625	5,8125	11,625	23,25	46,5	93
2,9375	5,875	11,75	23,5	47	94
2,96875	5,9375	11,875	23,75	47,5	95
3	6	12	24	48	96
3,03125	6,0625	12,125	24,25	48,5	97
3,0625	6,125	12,25	24,5	49	98
3,09375	6,1875	12,375	24,75	49,5	99
3,125	6,25	12,5	25	50	100
3,15625	6,3125	12,625	25,25	50,5	101
3,1875	6,375	12,75	25,5	51	102
3,21875	6,4375	12,875	25,75	51,5	103
3,25	6,5	13	26	52	104
3,28125	6,5625	13,125	26,25	52,5	105
3,3125	6,625	13,25	26,5	53	106
3,34375	6,6875	13,375	26,75	53,5	107
3,375	6,75	13,5	27	54	108
3,40625	6,8125	13,625	27,25	54,5	109

3,4375	6,875	13,75	27,5	55	110
3,46875	6,9375	13,875	27,75	55,5	111
3,5	7	14	28	56	112
3,53125	7,0625	14,125	28,25	56,5	113
3,5625	7,125	14,25	28,5	57	114
3,59375	7,1875	14,375	28,75	57,5	115
3,625	7,25	14,5	29	58	116
3,65625	7,3125	14,625	29,25	58,5	117
3,6875	7,375	14,75	29,5	59	118
3,71875	7,4375	14,875	29,75	59,5	119
3,75	7,5	15	30	60	120
3,78125	7,5625	15,125	30,25	60,5	121
3,8125	7,625	15,25	30,5	61	122
3,84375	7,6875	15,375	30,75	61,5	123
3,875	7,75	15,5	31	62	124
3,90625	7,8125	15,625	31,25	62,5	125
3,9375	7,875	15,75	31,5	63	126
3,96875	7,9375	15,875	31,75	63,5	127
4	8	16	32	64	128
4,03125	8,0625	16,125	32,25	64,5	129
4,0625	8,125	16,25	32,5	65	130
4,09375	8,1875	16,375	32,75	65,5	131
4,125	8,25	16,5	33	66	132
4,15625	8,3125	16,625	33,25	66,5	133
4,1875	8,375	16,75	33,5	67	134
4,21875	8,4375	16,875	33,75	67,5	135
4,25	8,5	17	34	68	136
4,28125	8,5625	17,125	34,25	68,5	137
4,3125	8,625	17,25	34,5	69	138
4,34375	8,6875	17,375	34,75	69,5	139
4,375	8,75	17,5	35	70	140
4,40625	8,8125	17,625	35,25	70,5	141
4,4375	8,875	17,75	35,5	71	142
4,46875	8,9375	17,875	35,75	71,5	143

4,5	9	18	36	72	144
4,53125	9,0625	18,125	36,25	72,5	145
4,5625	9,125	18,25	36,5	73	146
4,59375	9,1875	18,375	36,75	73,5	147
4,625	9,25	18,5	37	74	148
4,65625	9,3125	18,625	37,25	74,5	149
4,6875	9,375	18,75	37,5	75	150
4,71875	9,4375	18,875	37,75	75,5	151
4,75	9,5	19	38	76	152
4,78125	9,5625	19,125	38,25	76,5	153
4,8125	9,625	19,25	38,5	77	154
4,84375	9,6875	19,375	38,75	77,5	155
4,875	9,75	19,5	39	78	156
4,90625	9,8125	19,625	39,25	78,5	157
4,9375	9,875	19,75	39,5	79	158
4,96875	9,9375	19,875	39,75	79,5	159
5	10	20	40	80	160
5,03125	10,0625	20,125	40,25	80,5	161
5,0625	10,125	20,25	40,5	81	162
5,09375	10,1875	20,375	40,75	81,5	163
5,125	10,25	20,5	41	82	164
5,15625	10,3125	20,625	41,25	82,5	165
5,1875	10,375	20,75	41,5	83	166
5,21875	10,4375	20,875	41,75	83,5	167
5,25	10,5	21	42	84	168
5,28125	10,5625	21,125	42,25	84,5	169
5,3125	10,625	21,25	42,5	85	170
5,34375	10,6875	21,375	42,75	85,5	171
5,375	10,75	21,5	43	86	172
5,40625	10,8125	21,625	43,25	86,5	173
5,4375	10,875	21,75	43,5	87	174
5,46875	10,9375	21,875	43,75	87,5	175
5,5	11	22	44	88	176
5,53125	11,0625	22,125	44,25	88,5	177

5,5625	11,125	22,25	44,5	89	178
5,59375	11,1875	22,375	44,75	89,5	179
5,625	11,25	22,5	45	90	180
5,65625	11,3125	22,625	45,25	90,5	181
5,6875	11,375	22,75	45,5	91	182
5,71875	11,4375	22,875	45,75	91,5	183
5,75	11,5	23	46	92	184
5,78125	11,5625	23,125	46,25	92,5	185
5,8125	11,625	23,25	46,5	93	186
5,84375	11,6875	23,375	46,75	93,5	187
5,875	11,75	23,5	47	94	188
5,90625	11,8125	23,625	47,25	94,5	189
5,9375	11,875	23,75	47,5	95	190
5,96875	11,9375	23,875	47,75	95,5	191
6	12	24	48	96	192
6,03125	12,0625	24,125	48,25	96,5	193
6,0625	12,125	24,25	48,5	97	194
6,09375	12,1875	24,375	48,75	97,5	195
6,125	12,25	24,5	49	98	196
6,15625	12,3125	24,625	49,25	98,5	197
6,1875	12,375	24,75	49,5	99	198
6,21875	12,4375	24,875	49,75	99,5	199
6,25	12,5	25	50	100	200
6,28125	12,5625	25,125	50,25	100,5	201
6,3125	12,625	25,25	50,5	101	202
6,34375	12,6875	25,375	50,75	101,5	203
6,375	12,75	25,5	51	102	204
6,40625	12,8125	25,625	51,25	102,5	205
6,4375	12,875	25,75	51,5	103	206
6,46875	12,9375	25,875	51,75	103,5	207
6,5	13	26	52	104	208
6,53125	13,0625	26,125	52,25	104,5	209
6,5625	13,125	26,25	52,5	105	210
6,59375	13,1875	26,375	52,75	105,5	211

6,625	13,25	26,5	53	106	212
6,65625	13,3125	26,625	53,25	106,5	213
6,6875	13,375	26,75	53,5	107	214
6,71875	13,4375	26,875	53,75	107,5	215
6,75	13,5	27	54	108	216
6,78125	13,5625	27,125	54,25	108,5	217
6,8125	13,625	27,25	54,5	109	218
6,84375	13,6875	27,375	54,75	109,5	219
6,875	13,75	27,5	55	110	220
6,90625	13,8125	27,625	55,25	110,5	221
6,9375	13,875	27,75	55,5	111	222
6,96875	13,9375	27,875	55,75	111,5	223
7	14	28	56	112	224
7,03125	14,0625	28,125	56,25	112,5	225
7,0625	14,125	28,25	56,5	113	226
7,09375	14,1875	28,375	56,75	113,5	227
7,125	14,25	28,5	57	114	228
7,15625	14,3125	28,625	57,25	114,5	229
7,1875	14,375	28,75	57,5	115	230
7,21875	14,4375	28,875	57,75	115,5	231
7,25	14,5	29	58	116	232
7,28125	14,5625	29,125	58,25	116,5	233
7,3125	14,625	29,25	58,5	117	234
7,34375	14,6875	29,375	58,75	117,5	235
7,375	14,75	29,5	59	118	236
7,40625	14,8125	29,625	59,25	118,5	237
7,4375	14,875	29,75	59,5	119	238
7,46875	14,9375	29,875	59,75	119,5	239
7,5	15	30	60	120	240
7,53125	15,0625	30,125	60,25	120,5	241
7,5625	15,125	30,25	60,5	121	242
7,59375	15,1875	30,375	60,75	121,5	243
7,625	15,25	30,5	61	122	244
7,65625	15,3125	30,625	61,25	122,5	245

7,6875	15,375	30,75	61,5	123	246
7,71875	15,4375	30,875	61,75	123,5	247
7,75	15,5	31	62	124	248
7,78125	15,5625	31,125	62,25	124,5	249
7,8125	15,625	31,25	62,5	125	250
7,84375	15,6875	31,375	62,75	125,5	251
7,875	15,75	31,5	63	126	252
7,90625	15,8125	31,625	63,25	126,5	253
7,9375	15,875	31,75	63,5	127	254
7,96875	15,9375	31,875	63,75	127,5	255
8	16	32	64	128	256

Fonte: elaborado pela autora.

Além disso, considerando a complexidade e a quantidade de dados gerados, a utilização de ferramentas quimiométricas torna-se essencial, atuando como um “cérebro” que interpreta esses padrões e possibilita a diferenciação entre as amostras analisadas.

1.4 Ferramentas Quimiométricas

A diferenciação entre os compostos voláteis e a vasta variedade de combinações possíveis desses compostos exige dados altamente multidimensionais que representem uma ampla gama de propriedades químicas. Para lidar com esses dados complexos, utilizam-se métodos estatísticos que têm como objetivo principal exibir dados multidimensionais de forma eficaz, permitindo a discriminação entre os analitos desejados (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013). Em outras palavras, as ferramentas quimiométricas atuam como um “cérebro” do sistema, reduzindo a dimensionalidade dos dados e apresentando-os em gráficos que possibilitam interpretação visual (Xiao-Wei *et al.*, 2018). Assim, tornam possível que usuários realizem análises complexas de maneira mais acessível.

A quimiometria é o ramo da química que utiliza de métodos matemáticos, estatísticos e lógicos para extrair o máximo de informação química de um determinado sistema em estudo. Entre suas principais áreas de aplicação, destacam-se: (i) o planejamento e otimização de experimentos, (ii) a calibração multivariada e (iii) a análise exploratória (Massart *et al.*, 1998). Essa última área da quimiometria desenvolve ferramentas computacionais que possibilitam a exploração dos resultados de análises químicas, com o objetivo de identificar semelhanças entre

as amostras, que, por sua vez, correspondem às similaridades na composição química. O reconhecimento de padrões, por exemplo, representa uma das principais aplicações da estatística multivariada na química analítica, permitindo obter mais informações em comparação com os métodos univariados tradicionais (Correia; Ferreira, 2007).

Os métodos quimiométricos utilizados para identificar as semelhanças e as diferenças em diversas amostras, para agrupá-las e classificá-las, estão divididos em dois grupos: supervisionados e não supervisionados. Ambos se fundamentam nas seguintes premissas: (1) amostras do mesmo tipo apresentam maior similaridade entre si; (2) existem diferenças significativas entre diferentes tipos de amostras e (3) os dados experimentais disponíveis conseguem capturar essas semelhanças e diferenças (Ferreira, 2015).

Os métodos não supervisionados abordam a análise exploratória de dados, pois reconhecem padrões ou estruturas presentes no conjunto de dados sem depender de características prévias sobre as amostras. Assim, as amostras são agrupadas naturalmente, apenas com base na similaridade de seus dados experimentais em questão. Esses métodos costumam seguir algoritmos mais diretos e são úteis para obter informações qualitativas que podem não ser facilmente perceptíveis, como, a similaridade entre amostras e o agrupamento de diferentes classes (Ferreira, 2015).

Por outro lado, os métodos supervisionados dependem da criação de modelos preditivos que se baseiam em um vetor que contém alguma característica da amostra, que pode ser qualitativa (classificação) ou quantitativa (regressão). Eles utilizam um conjunto de treinamento, que têm como base amostras previamente classificadas. Normalmente, quanto maior o número de amostras utilizadas no treinamento, maior a exatidão dos resultados obtidos (Correia; Ferreira, 2007; Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013).

Como parte dos estudos de reconhecimento de padrões, é comum lidar com um grande número de variáveis, o que dificulta a visualização direta dos resultados. Para resolver isso, foram desenvolvidos algoritmos que projetam essas informações em gráficos bidimensionais ou tridimensionais, mantendo ao máximo a variabilidade presente nos dados originais. Dentre esses métodos, destacam-se a análise de componentes principais (PCA) e a análise por agrupamento hierárquico (HCA), que serão abordadas de maneira mais abrangente nas seções seguintes.

1.4.1 Análise de Componentes Principais – PCA

A análise de componentes principais, PCA (do inglês, *principal component analysis*), é uma técnica estatística multivariada que visa reduzir a dimensionalidade de conjuntos de dados complexos. Essa técnica transforma as variáveis originais em novas variáveis denominadas componentes principais (PCs), que correspondem a combinações lineares das variáveis originais (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013).

O principal objetivo da PCA é reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados, preservando ao máximo as informações relevantes presentes nas variáveis originais. A fim de alcançar esse objetivo, as componentes principais são determinadas baseando-se no critério de variância máxima, assim, a primeira componente principal, PC1, é a combinação linear de máxima variância (isto é, de máxima informação), a segunda componente, PC2, é a segunda maior, a terceira componente, PC3, é a terceira maior e assim sucessivamente (Massart *et al.*, 1998).

Utilizando esse método, torna-se possível identificar, visualizar e interpretar diferenças e semelhanças existentes entre as variáveis, além de explorar relações que podem existir entre as amostras. A PCA também permite detectar amostras que apresentam comportamento atípico (*outliers*), que não se enquadrar em nenhum grupo (Ferreira, 2015). Essa técnica contribui, portanto, para evidenciar padrões de agrupamento que indicam que certas amostras compartilham características semelhantes, como no caso da identificação de classes olfativas em narizes optoeletrônicos. De forma prática, os resultados da PCA são frequentemente representados em gráficos bi ou tridimensionais denominados *score plots*. Esses gráficos posicionam cada amostra no espaço formado pelas PCs de acordo com as similaridades ou diferenças entre seus padrões de resposta, permitindo ao pesquisador interpretar visualmente os agrupamentos e as distinções entre as amostras.

Neste trabalho foi empregada a análise de componentes principais (PCA) para avaliar estatisticamente os dados obtidos pelos sensores colorimétricos, indicando se uma determinada amostra analisada é semelhante ou não à outra. Para realizar a análise, a PCA utiliza um gráfico ("score plot"), que é construído pela proximidade ou distância entre os pontos de semelhanças ou diferenças nos padrões de resposta. O gráfico é representado em termos de sua variância, indicando a quantidade de informação que está contida por cada componente principal dos dados originais.

1.4.2 Análise de Agrupamentos Hierárquicos – HCA

A análise de agrupamentos hierárquicos, HCA (do inglês, *hierarchical cluster analysis*) é uma técnica estatística de agrupamento que permite organizar amostras em grupos (*clusters*) com base em seu grau de similaridade. Trata-se de um método aglomerativo, no qual as amostras mais semelhantes são agrupadas em um único cluster, sendo posteriormente agrupadas de forma progressiva com outras amostras ou clusters vizinhos, até que todas as amostras estejam reunidas em um único agrupamento (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013).

A determinação da similaridade ou dissimilaridade entre as amostras é feita por meio de medidas de distância, como a distância euclidiana, que quantifica a proximidade matemática entre os dados em um espaço multidimensional. Dessa forma, as amostras mais semelhantes (matematicamente mais próximas) são agrupadas primeiro, e os grupos vão se expandindo de acordo com a similaridade global observada no conjunto de dados (Askim; Mahmoudi; Suslick, 2013).

O resultado da aplicação da HCA é apresentado na forma de uma árvore hierárquica, também conhecida como “dendrograma”, que nada mais é do que um gráfico que representa a estrutura hierárquica dos dados, em que os comprimentos dos ramos da árvore representam o grau de similaridade entre as amostras. No dendrograma, a hierarquização das similaridades permite visualizar de forma bidimensional como as amostras se relacionam entre si, mesmo que a análise tenha considerado múltiplas variáveis (Ferreira, 2015).

Neste trabalho, foi empregada a técnica HCA para investigar e representar graficamente as relações de similaridade entre as amostras analisadas. Para isso, empregou-se a distância euclidiana como critério de comparação, de modo que amostras com padrões de resposta mais próximos foram agrupadas no mesmo cluster, possibilitando identificar grupos com características químicas ou respostas olfativas semelhantes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver narizes optoeletrônicos utilizando substratos à base de papel e de amido para aplicação na discriminação de diferentes amostras, tais como óleos essenciais e essências e amostras de alimentos em diferentes estágios de degradação.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos podem-se elencar os seguintes:

- Avaliar e selecionar diferentes reagentes com diferentes propriedades químicas em relação ao seu potencial discriminatório nas aplicações selecionadas;
- Obter a impressão digital única de cada mistura volátil por meio do mapa diferencial de cores;
- Desenvolver um nariz optoeletrônico para a discriminação de amostras de óleos essenciais adulterados com acetato de etila;
- Identificar a deterioração de carnes a partir do perfil de compostos voláteis detectados pelo arranjo;
- Aplicar métodos quimiométricos para reconhecimento de padrões dos resultados por meio da análise de componentes principais e análise de agrupamento hierárquico.
- Comparar os resultados obtidos do sensor desenvolvido com aqueles encontrados na literatura.

APLICAÇÃO I

DISPOSITIVO ANALÍTICO BASEADO EM PAPEL PARA A DISCRIMINAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS E ESSÊNCIAS UTILIZANDO FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS

3 DISPOSITIVO ANALÍTICO BASEADO EM PAPEL PARA A DISCRIMINAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS E ESSÊNCIAS UTILIZANDO FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS

Neste capítulo, será apresentada a fundamentação teórica, organizada nas seguintes seções: definição, importância e aplicações (Seção 2.1.1); adulterações (Seção 2.2); e controle de qualidade (Seção 2.3) dos óleos essenciais. Na sequência, serão descritos os procedimentos adotados neste estudo (Seções 3.4 e 3.5). Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos (Seção 3.6). Por fim, serão expostas as conclusões alcançadas a partir do desenvolvimento deste trabalho (Seção 3.7).

3.1 Óleos essenciais e essências sintéticas

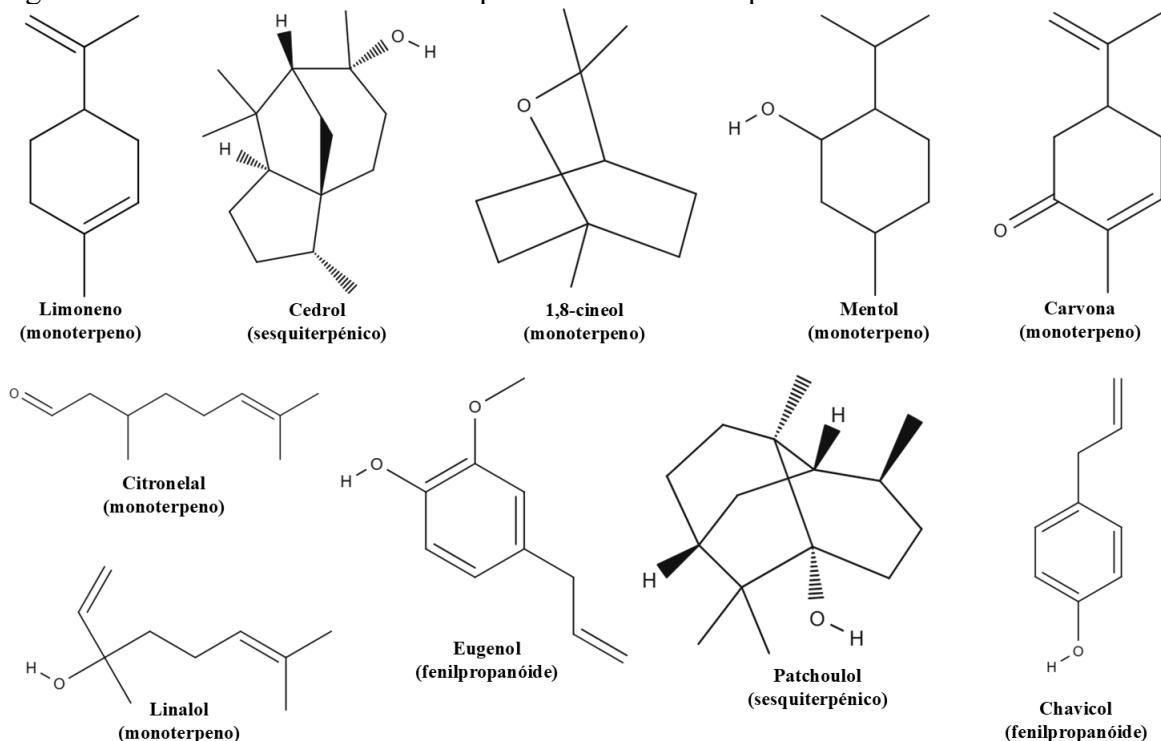
3.1.1 Definição, importância e aplicações

Os óleos essenciais (OEs) são misturas oleosas, voláteis à temperatura ambiente, que apresentam uma grande diversidade de substâncias químicas. São líquidos límpidos, lipofílicos, com densidade, em geral, menor que a da água, com alto índice de refração e coloração que varia desde incolor até tons dourados intensos. Encontrados nas cascas, raízes, caules, sementes, brotos e flores, os óleos essenciais estão em todos os órgãos vegetativos das plantas, porém em concentrações diferentes (Simões; Spitzer, 1999; ISO 9235, 2021).

A extração dos óleos essenciais pode ser realizada por diferentes métodos, sendo a destilação por arraste a vapor o mais utilizado para obtenção do óleo das folhas. Outros métodos incluem prensagem a frio, extração com solventes orgânicos, extração com dióxido de carbono supercrítico e extração a frio (Nieto, 2017).

A maior parte de sua composição é constituída por dois grupos químicos majoritários: terpenóides (monoterpenos e sesquiterpenos) e fenilpropanóides. Além disso, apresentam uma ampla variedade de grupos funcionais, como álcoois, éteres, óxidos, aldeídos, cetonas, ésteres, aminas, amidas, fenóis e heterociclos (Basavegowda, Baek, 2021; Sharma *et al.*, 2021). As fórmulas estruturais de alguns desses compostos são ilustradas na Figura 11. Essas substâncias são responsáveis pelas diversas atividades biológicas dos óleos essenciais, incluindo atividades antimicrobianas, antifúngicas, antioxidantes, antivirais, antimicóticas, antiparasitárias e inseticidas (Falleh *et al.*, 2020).

Figura 11 – Estruturas moleculares representativas de compostos de óleos essenciais.



Fonte: elaborado pela autora.

Estima-se que cerca de 3.000 espécies botânicas sejam conhecidas por produzir óleos essenciais, das quais aproximadamente 300 são comercialmente empregadas, com destaque para aplicações nas indústrias farmacêuticas (Sousa *et al.*, 2023).

A Tabela 3 apresenta alguns dos principais óleos essenciais utilizados globalmente, destacando a espécie botânica produtora e o composto químico majoritário.

Tabela 3 – Principais óleos essenciais do mercado global: espécies botânicas produtoras e compostos majoritários.

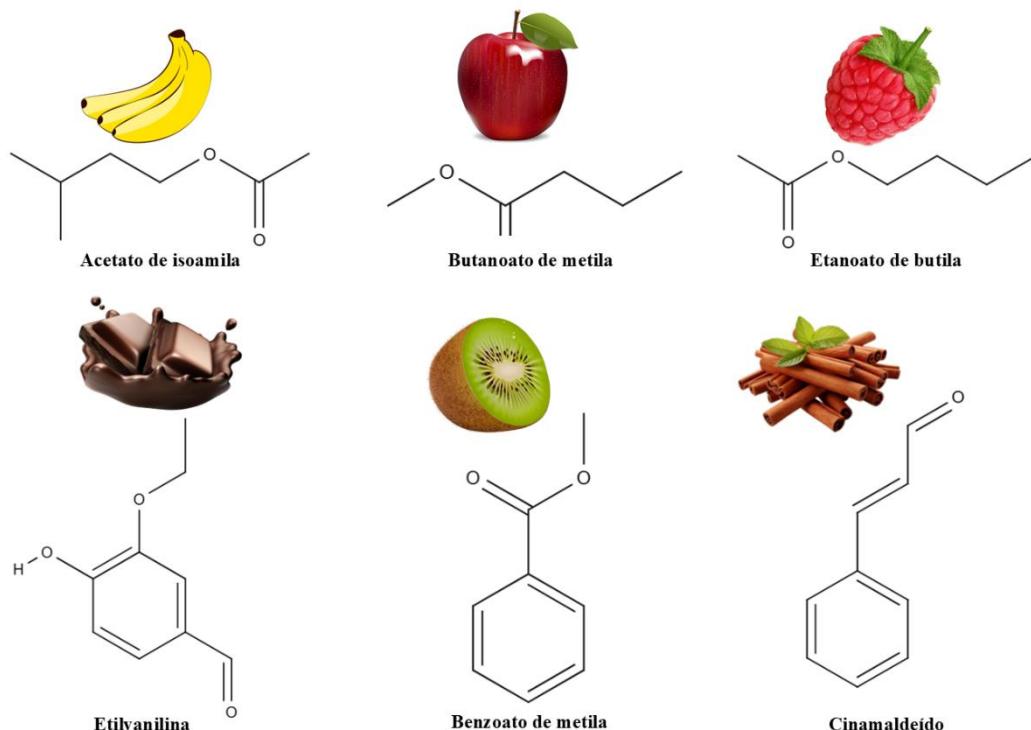
Óleo Essencial	Espécie	Composto majoritário
Cânfora	<i>Cinnamomum camphora</i> (L.) J. Presl.	1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]-2-heptanona (Monoterpeno)
Cedro (EUA)	<i>Juniperus virginiana</i> L. e <i>J. ashei</i> Buchholz	Cedrol (Sesquiterpeno)
Citronela	<i>Cymbopogon winterianus</i> Jowitt e <i>C. nardus</i> (L.) Rendle	Citronelal (Monoterpeno)
Coentro	<i>Coriandrum sativum</i> L.	Linalol (Monoterpeno)
Cravo-da-índia	<i>Syzygium aromaticum</i> (L.) Merr. e <i>L. M. Perry</i>	Eugenol (Furanopropanoide)

Eucalipto (tipo cineol)	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill., <i>E. polybractea</i> R.T. Baker e <i>Eucalyptus</i> spp.	1,8-cineol (Monoterpeno)
Eucalipto (tipo citronela)	<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook.	Citronelal (Monoterpeno)
Grapefruit (toranja)	<i>Citrus paradisi</i> Macfady	Limoneno (Monoterpeno)
Hortelã-pimenta	<i>Mentha piperita</i> L.	Mentol (Monoterpeno)
Laranja (Brasil)	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck	Limoneno (Monoterpeno)
Lavandim	<i>Lavandula intermedia</i> Emeric ex Loisel	Linalol (Monoterpeno)
Lima destilada (Brasil)	<i>Citrus aurantifolia</i> (Christm. & Panz.) Swingle	Limoneno (Monoterpeno)
Limão	<i>Citrus limon</i> (L.) N.L. Burm.	Limoneno (Monoterpeno)
Menta japonesa (Índia)	<i>Mentha arvensis</i> L. f. <i>piperascens</i> Malinv. ex Holmes	Mentol (Monoterpeno)
Patchouli	<i>Pogostemon cablin</i> (Blanco) Benth.	Patchoulol (Sesquiterpeno)
Sassafrás (China)	<i>Cinnamomum micranthum</i> (Hayata) Hayata	Linalol (Monoterpeno)
Spearmint (nativa)	<i>Mentha spicata</i> L.	Carvona (Monoterpeno)

Fonte: elaborado pela autora com base nos dados de (Bizzo; Hovell; Rezende, 2009; Bakry *et al.*, 2016).

Dessa forma, as essências sintéticas são consideravelmente mais acessíveis do que os óleos essenciais, cujo custo elevado deriva tanto da grande quantidade de matéria-prima vegetal quanto da complexidade dos métodos de extração física (como destilação ou prensagem fria) utilizados na sua obtenção. Em contraste, as essências sintéticas são produzidas em laboratório com base em derivados petroquímicos ou moléculas sintéticas, tornando-as mais baratas e ideais para uso em perfumes, produtos de higiene pessoal, itens de limpeza e difusores elétricos (Sharmeen *et al.*, 2021). A Figura 12 ilustra alguns exemplos de essências utilizadas como aromatizantes artificiais.

Figura 12 – Exemplos de essências usadas como aromatizantes artificiais.



Fonte: elaborado pela autora.

A diferenciação entre óleos essenciais e essências pode ser feita de forma simples por meio da análise da rotulagem do produto. Segundo a Resolução RDC nº 725/2022 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), a indicação do tipo de aromatizante deve constar de forma clara na lista de ingredientes. Produtos que utilizam óleos essenciais naturais geralmente trazem no rótulo o nome botânico ou científico da planta de origem, evidenciando sua procedência natural. Além disso, esses produtos são rotulados como contendo “aroma natural” (Brasil, 2022).

Em contrapartida, as essências sintéticas, por serem compostas por moléculas produzidas artificialmente, costumam ser rotuladas com termos genéricos como “fragrância”, “essência” ou simplesmente “aroma”. Esses termos indicam que o produto provavelmente contém aromatizantes artificiais ou sintéticos idênticos ao natural, categorias previstas na mesma resolução. Assim, a leitura atenta da rotulagem permite ao consumidor identificar a natureza do aromatizante presente no produto e fazer escolhas mais conscientes, especialmente no que se refere ao uso terapêutico ou cosmético, onde a origem natural do composto pode ser essencial (Brasil, 2022).

3.2 Adulterações dos óleos essenciais

Com a expansão das aplicações dos óleos essenciais, a grande procura por ingredientes naturais puros atrai consumidores tanto por suas características olfativas quanto por suas propriedades terapêuticas. Estima-se que o mercado global de óleos essenciais tenha alcançado US\$ 10,3 bilhões em 2021, podendo atingir US\$ 16 bilhões até 2026 (Do *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2024).

Apesar da alta demanda, o rendimento dos óleos essenciais é relativamente baixo, exigindo grandes quantidades de matéria-prima. Por exemplo, a *R. damascena* apresenta rendimento de apenas 0,02% durante o processo de destilação. Isso faz com que os preços sejam elevados, como ocorre com o óleo de madeira de ágar, que pode custar entre US\$ 30.000 a US\$ 50.000 por kg, ou com o óleo de rosa, cujo preço varia de € 6.000 a € 10.000 por kg. Essa limitação de matéria-prima, aliada ao alto custo e ao baixo rendimento, cria oportunidades para adulterações, nas quais produtos de qualidade inferior são comercializados como substitutos (Yang *et al.*, 2024).

A adulteração de óleos essenciais consiste na adição de substâncias naturais ou sintéticas que reduzem a qualidade ou alteram a composição original. Entre as práticas mais comuns estão: a diluição com solventes mais baratos, a adição de compostos sintéticos ou naturais para intensificar propriedades, uso de óleos vegetais ou minerais como carreadores para aumentar o volume do produto e reduzir custos, bem como conservantes ou fixadores de fragrância para prolongar a validade ou intensificar o aroma (Do *et al.*, 2015).

A adição de óleos vegetais ou solventes é realizada a fim de aumentar o rendimento do óleo produzido e, assim, reduzir custos. Os óleos vegetais ou minerais são baratos e fáceis de encontrar no mercado. Como eles possuem uma densidade similar à dos óleos essenciais e uma textura oleosa semelhante, muitas vezes acabam sendo usados para esse propósito. Os solventes que podem ser utilizados nesse processo incluem triacetina, citrato de trietila, álcool benzílico, álcool etílico e, em casos de aromaterapia, óleos vegetais como o óleo de amêndoas (Do *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2024).

No caso da adição de compostos naturais ou sintéticos, o objetivo é melhorar características olfativas ou atender demandas industriais específicas. Um exemplo citado na literatura é o óleo essencial de íris, cujo preço varia conforme o teor de ferro: um óleo de íris contendo 8% de ferro custa cerca de € 6.200/kg, enquanto um com 10% pode alcançar

€ 9.750/kg e, na forma pura, chegar a € 101.000/kg. Considerando que o custo da mistura de isômeros α -ferro sintético e β -ferro gira em torno de € 25/mL, existe forte incentivo econômico para essa adulteração (Do *et al.*, 2015).

Outra estratégia é a adição de óleos essenciais mais baratos com fragrância semelhante, motivada por questões econômicas ou olfativas. É comum, por exemplo, adulterar óleos essenciais cítricos com óleo essencial de laranja doce, por ser o mais acessível entre os óleos cítricos. Da mesma forma, o óleo essencial de lavanda (*Lavandula angustifolia Mill.*), comercializado por cerca de € 130/kg, podendo ser misturado com óleos de outras espécies do gênero *Lavandula*, que custam aproximadamente € 20/kg (Do *et al.*, 2015).

A adulteração também pode ocorrer pela mistura de óleos essenciais extraídos de diferentes partes da mesma planta. Por exemplo, o óleo essencial extraído da casca de canela, que possui alto teor de cinamaldeído e maior valor agregado, pode ser adulterado com o óleo essencial de folha de canela. Esse procedimento reduz o teor de cinamaldeído (diminuindo o potencial alergênico), aumenta o volume do produto e, consequentemente, o lucro, ainda que comprometa a qualidade (Do *et al.*, 2015).

3.3 Controle de qualidade dos óleos essenciais

O mercado de óleos essenciais encontra-se em expansão, impulsionado pela crescente demanda por produtos naturais e sustentáveis (Bizzo; Hovell; Rezende, 2009). A busca por qualidade e a percepção de benefícios para a saúde são fatores-chave determinantes nesse cenário. Em função do elevado custo dos extratos naturais – como óleos essenciais – quando comparados às fragrâncias sintéticas, a adulteração tornou-se uma prática recorrente por parte de alguns fabricantes (Do *et al.*, 2015). Assim, dependendo do tipo de adulteração, podem ocorrer impactos econômicos significativos e riscos à saúde dos consumidores, caracterizando um problema relevante em âmbito global (Schripsema; Silva; Dagnino, 2022). Por isso, torna-se crucial dedicar atenção especial a essa questão.

Diversos fatores influenciam a composição de cada óleo essencial, incluindo características genéticas da planta, condições ambientais, espécie, idade e região de cultivo. Aspectos como tempo, clima, temperatura e luminosidade afetam diretamente a quantidade e a qualidade dos óleos produzidos. Além disso, a época de colheita e os métodos de extração exercem papel determinante na composição final do produto (Simões, Spitzer, 1999; Jesus *et al.*, 2024).

Os óleos essenciais frequentemente sofrem problemas de qualidade devido à variabilidade da sua composição química, adulteração, falsificação ou identificação incorreta da origem e planta de extração. A falta de identificação precisa, como o nome científico da planta e a sua procedência, é um problema comum em muitos produtos comercializados (Simões; Spitzer, 1999).

O controle de qualidade de óleos essenciais visa garantir a segurança, eficácia e autenticidade desses produtos ao longo de toda a cadeia produtiva — desde a extração até a comercialização. Para isso, são aplicadas avaliações da pureza, análise detalhada da composição química e verificação da presença de possíveis contaminantes. Métodos analíticos complementam-se com análises sensoriais para identificar adulterações ou alterações que comprometam a qualidade (Brinholi; Correa, 2024; Yang *et al.*, 2024). Nesse contexto, métodos rápidos para controle de qualidade tornam-se cada vez mais necessários. Atualmente, o método padrão utilizado tem sido a análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), que, embora muito precisa, apresenta custo elevado, dificultando sua aplicação em análises de rotina ou em larga escala (Strehle *et al.*, 2006).

A utilização de narizes optoeletrônicos em conjunto com ferramentas quimiométricas surge como uma abordagem promissora para a análise rápida da autenticidade de óleos essenciais. Essa estratégia possibilita a identificação de grupos de amostras com base na similaridade de suas composições químicas, facilitando a diferenciação entre diferentes tipos de óleos, contribuindo para assegurar a qualidade e a procedência dos produtos.

3.4 Materiais e Métodos

3.4.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes com grau analítico. Para o preparo das soluções aquosas, utilizou-se água deionizada de alta pureza, obtida por meio de um sistema de purificação Gehaka (São Paulo, Brasil), com resistividade 18,8 MΩ cm.

A Tabela 4 apresenta a lista dos reagentes empregados neste estudo, acompanhados de suas respectivas procedências.

Tabela 4 – Reagentes utilizados no presente trabalho e suas respectivas procedências.

Reagente Colorimétrico	Spot	Fórmula Química	Solvente	Origem
Mn-TPY	1	C ₄₄ H ₂₈ ClMnN ₄	Diclorometano / etanol (90:10)	Sigma Aldrich (St Louis, EUA)
Alaranjado de Metila	2	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Água deionizada	Synth (São Paulo, Brasil)
Verde de Bromocresol	3	C ₂₁ H ₁₄ Br ₄ O ₅ S	Etanol	Synth (São Paulo, Brasil)
Vermelho de metila	4	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	Etanol	Synth (São Paulo, Brasil)
Alizarina	5	C ₁₄ H ₈ O ₄	Água deionizada	Synth (São Paulo, Brasil)
Vermelho Nilo	6	C ₂₀ H ₁₉ N ₂ O ₂	Etanol	Sigma Aldrich (St Louis, EUA)
Eriocromiocianina	7	C ₂₃ H ₁₅ Na ₃ O ₉ S	0,01 M HCl	Sigma Aldrich (St Louis, EUA)
Laranja disperso	8	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	Acetona	Sigma Aldrich (St Louis, EUA)
2,4 – DNFH	9	C ₆ H ₆ N ₄ O ₄	Água deionizada	Sigma Aldrich (St Louis, USA)

Mn -TPY: Cloreto de manganês 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina; 2,4 – DNFH: 2,4-dinitrofenilhidrazina

3.4.2 Método de análise de óleos essenciais

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico. Os óleos essenciais (OEs) de alecrim, cedro-da-virgínia, citronela, eucalipto e lavanda foram adquiridos da empresa Via Aroma, Brasil. A Tabela 5 apresenta informações detalhadas sobre os óleos essenciais utilizados neste estudo. Todos os óleos essenciais possuem certificação IBD

(Associação de Certificação Instituto Biodinâmico), o que atesta produtos formulados com ingredientes naturais.

Tabela 5 – Óleos essenciais utilizados no presente trabalho e suas respectivas procedências.

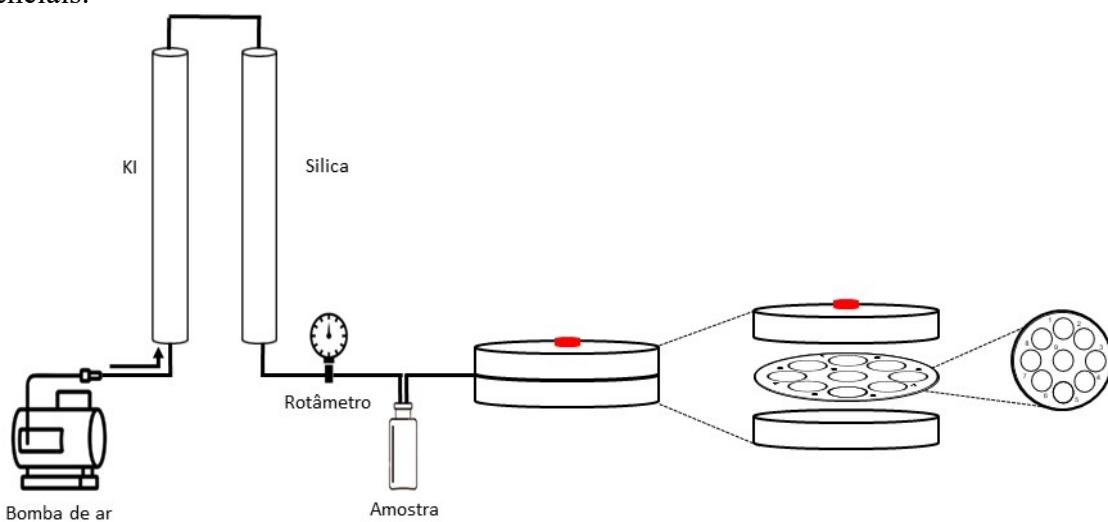
Óleo Essencial	Nome científico	País de origem	Tipos de extração	Parte da planta
Alecrim	<i>Rosmarinus officinalis L.</i> , <i>Lamiaceae</i>	Índia	Destilação	Flores e folhas
Cedro da Virginia	<i>Juniper, Juniperus virginiana, ext</i>	Estados Unidos	Destilação	Madeira
Citronela	<i>Cymbopogon winterianus, Gramineae</i>	Singapura	Destilação	Grama
Eucalipto	<i>Eucalyptus globulus, Myrtaceae</i>	China	Destilação	Folhas
Lavanda	<i>Lavandula angustifolia</i>	Espanha	Destilação	Flores

Fonte: elaborado pela autora com base nos dados de (Via Aroma, Brasil).

As essências sintéticas utilizadas neste estudo – baby talco, bamboo, canela, cravo, flor de cerejeira, flor de laranjeira, jasmim, limão siciliano, madeira nobre, morango com champanhe, ocean breeze e vanilla – foram adquiridas da empresa Aroma Ar, Brasil.

Para cada análise, o nariz optoeletrônico em papel contendo os corantes foi acondicionado em um porta-filtro comercial de policarbonato de 38 mm. Em seguida, uma alíquota de 1.000 μL de cada amostra de óleo essencial foi transferida para um mini borbulhador de gás (Sigma-Aldrich, St Louis, EUA), conectado a um fluxo de ar, conforme ilustrado na Figura 13. O fluxo de ar, ajustado para 200 mL min^{-1} , foi borbulhado através da amostra, conduzindo os compostos voláteis até o nariz optoeletrônico por um período de 5 minutos. Todas as amostras foram analisadas em tripliplicada.

Figura 13 – Esquema ilustrativo da exposição do dispositivo de papel aos voláteis dos óleos essenciais.



Fonte: elaborado pela autora.

Para simular a adulteração, foram preparadas misturas de óleos essenciais de alecrim e lavanda com acetato de etila em proporções variando de 10 a 50% de adulterante, mantendo o volume final da amostra em 1 mL.

3.5 Instrumentação e Materiais

Todos os preparos das soluções de trabalho foram pesados utilizando uma balança analítica Shimadzu, modelo AUY220 com precisão de $\pm 0,1$ mg.

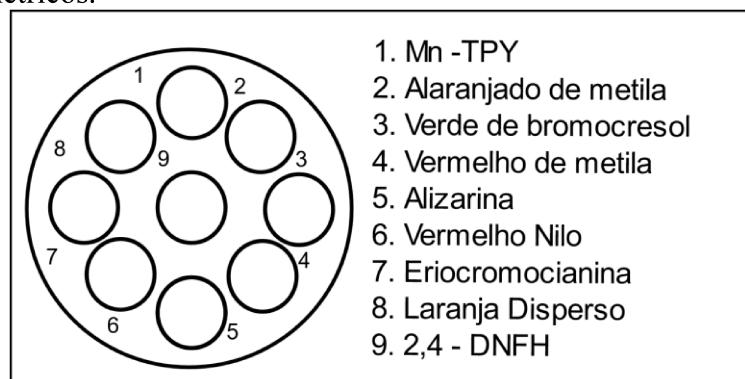
3.5.1 Design e construção de dispositivos em papel (PADs)

O design do dispositivo analítico baseado em papel foi projetado digitalmente no software *Inkscape* (versão 4.0), sendo constituído por *spots* com zonas reacionais circulares de 3 mm de diâmetro, delimitadas por linhas hidrofóbicas de 1 mm de espessura.

As barreiras hidrofóbicas foram impressas na superfície do papel filtro (*Whatman 1*, *Whatman*, Millipore USA) utilizando uma impressora de cera (*ColorQube 8580*, *Xerox*, Nova York, Estados Unidos). Após a impressão, os dispositivos foram submetidos ao aquecimento à 200°C durante 3 minutos em uma chapa de aquecimento (*GT-CAD5L*) para permeação da cera, garantindo a impermeabilização das zonas reacionais.

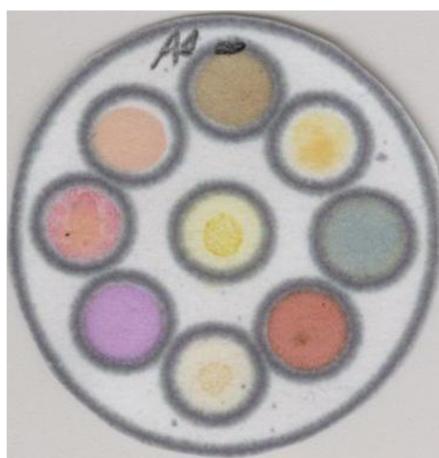
Antes da análise, foram aplicados 1,5 μ L de cada solução de indicador colorimétrico no centro de cada zona reacional, deixando-se secar à temperatura ambiente por aproximadamente 5 minutos para permitir a evaporação do solvente. A Figura 14 ilustra o layout do dispositivo à base de papel com a posição correspondente de cada corante, enquanto a Figura 15 exibe o dispositivo real desenvolvido.

Figura 14 – Desenho ilustrativo do dispositivo em papel com 9 *spots* para acomodação dos reagentes colorimétricos.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 15 – Dispositivo analítico à base de papel com 9 spots para acomodação dos reagentes colorimétricos.



3.5.2 Processamento e tratamento de imagens digitais

(i) A detecção colorimétrica por meio da aquisição e processamento de imagens digitais foi realizada utilizando um *smartphone* (Motorola G9 Power, câmera de 64 megapixels com uma resolução de 9238x6928 pixels), acoplado a uma caixa impressa em 3D com fundo removível para melhor posicionamento do dispositivo analítico, em ambiente com iluminação

controlada. As imagens foram capturadas com o uso do flash e sempre com o smartphone na mesma posição, a fim de garantir a reproduzibilidade das condições de aquisição.

(ii) As imagens digitais de antes e depois da exposição à mistura gasosa foram extraídas usando a escala de cores RGB (*Red, Green, Blue*) pelo *software ImageJ®* (*software* gratuito). A conversão para escala RGB foi feita inicialmente selecionando as regiões de interesse (ROI) com geometria circular correspondente à zona de detecção, seguida pelos comandos *Image > Color > Split Channels > Measure*, gerando separadamente os valores médios de intensidade R (vermelho), G (verde) e B (azul) na faixa de 0 a 255. As coordenadas que delimitam a área de seleção da imagem foram visualmente feitas, salvas e utilizadas de forma consistente em todas as imagens subsequentes.

(iii) Os dados RGB obtidos foram exportados para o *Microsoft Excel®* para processamento matemático. Cada amostra foi avaliada em triplicata. O tratamento inicial dos dados consistiu na subtração dos valores RGB(n) obtidos antes e após o contato com a amostra, conforme as Equações (1) – (3):

$$\Delta R_n = R_{\text{DEPOIS}} - R_{\text{ANTES}} \quad (1)$$

$$\Delta G_n = G_{\text{DEPOIS}} - G_{\text{ANTES}} \quad (2)$$

$$\Delta B_n = B_{\text{DEPOIS}} - B_{\text{ANTES}} \quad (3)$$

A seguir, para cada reagente colorimétrico, a resposta final foi calculada pela diferença entre o sinal inicial e a média dos valores controles do branco (R_{CONTROL}, G_{CONTROL} e B_{CONTROL}) (n = 4), conforme Equações (4)–(6):

$$\Delta R_{\text{FINAL}} = \Delta R_n - R_{\text{CONTROL}} \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{FINAL}} = \Delta G_n - G_{\text{CONTROL}} \quad (5)$$

$$\Delta B_{\text{FINAL}} = \Delta B_n - B_{\text{CONTROL}} \quad (6)$$

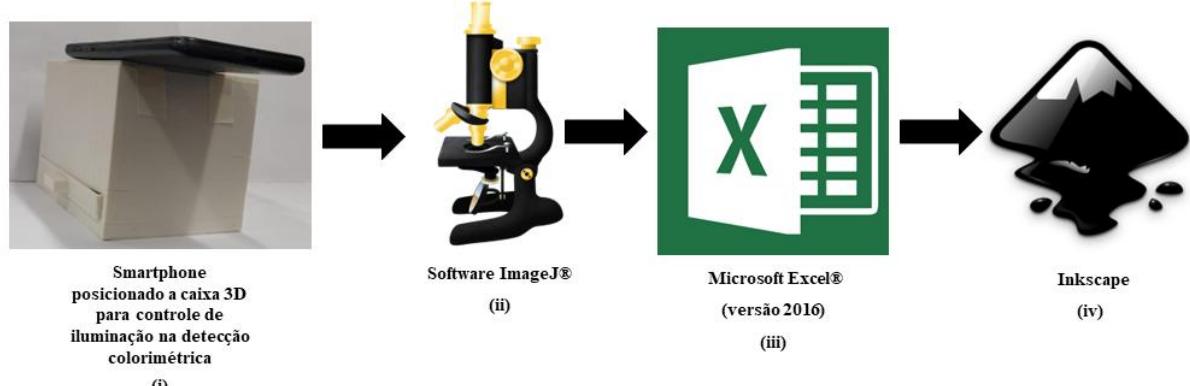
O controle do branco foi obtido a partir de imagens capturadas na ausência da amostra, ou seja, apenas com o reagente colorimétrico e o solvente. Caso o valor absoluto do controle branco seja superior ao sinal inicial, a resposta do sensor foi considerada igual a zero.

(iv) Com os dados processados, foi possível construir impressões digitais visuais exclusivas para cada amostra no *Inkscape* (versão 1.0 para mac). Para melhor visualização, a faixa de cores foi expandida de 3 bits (ou seja, 0 – 7) para 8 bits (ou seja, 0 – 255), sendo utilizados os valores médios absolutos da variação de cor RGB de cada ponto para gerar o mapa diferencial de cores. É importante destacar que essa expansão foi realizada exclusivamente para construção do mapa diferencial de cores. Para as análises estatísticas subsequentes, foi utilizada

a matriz de dados RGB_{FINAL} , composta por 27 variáveis ($9 \Delta R_{FINAL}$, $9 \Delta G_{FINAL}$ e $9 \Delta B_{FINAL}$), com as linhas representando as amostras e as colunas os reagentes colorimétricos.

A Figura 16 apresenta um fluxograma resumindo todas as etapas descritas acima.

Figura 16 – Fluxograma com as etapas para obtenção e tratamento de imagens digitais.



Fonte: elaborado pela autora.

3.5.3 Análise Quimiométrica

Para a análise quimiométrica, a análise de agrupamento hierárquico (HCA) foi realizada usando a distância euclidiana como distâncias aos pares e a análise de componentes principais (PCA) foi calculada utilizando dados autoescalados. As duas ferramentas foram aplicadas para avaliar o potencial de discriminação do nariz optoeletrônico entre os diferentes óleos essenciais e essências, bem como para identificar amostras adulteradas e não adulteradas.

As ferramentas quimiométricas foram realizadas empregando a caixa de ferramentas PLS no software MATLAB e a ferramenta online metaboanalyst. Este aplicativo está disponível gratuitamente para acesso em <https://www.metaboanalyst.ca/>.

A distância euclidiana (ED) foi usada para obter a resposta total do arranjo de sensores após a análise, aplicando a soma vetorial entre os 3 canais (ΔR , ΔG e ΔB), calculada conforme a Equação (1).

$$ED = \sqrt{(\Delta R1)^2 + (\Delta G1)^2 + (\Delta B1)^2 + \dots}$$

3.6 Resultados e Discussão

3.6.1 Avaliação dos reagentes colorimétricos para discriminação de óleos essenciais

Como mencionado anteriormente, a composição volátil dos óleos essenciais é bastante diversa, devido à presença de moléculas contendo diferentes grupos funcionais, incluindo álcoois, éteres, óxidos, aldeídos, cetonas, ésteres, aminas, amidas, fenóis e compostos heterocíclicos (Basavegowda; Baek, 2021). Assim, para o desenvolvimento do nariz optoeletrônico, é essencial selecionar reagentes colorimétricos com diferentes reatividades baseadas em múltiplos tipos de interações intermoleculares, a fim de permitir o reconhecimento seletivo e abrangente de diferentes substâncias químicas.

Neste trabalho, as classes de reagentes utilizadas para o projeto de arranjo de sensores colorimétricos incluem (i) metaloporfirina; (ii) indicadores de pH; (iii) corantes solvatocrônicos; e (iv) reagentes específicos baseados no reconhecimento de funções orgânicas.

A princípio, a presença de metaloporfirinas como elemento de detecção colorimétrica mostra-se quase indispensável, devido à sua alta sensibilidade em responder à basicidade de *Lewis* por meio dos sítios abertos de coordenação disponíveis no centro metálico da molécula. Essa interação resulta em grandes deslocamentos espectrais, observados como mudança de cor ou descoloração (Kangas *et al.*, 2017). Como a composição volátil dos óleos essenciais inclui várias bases de *Lewis* – por exemplo, álcoois (linalol, geraniol), cetonas (carvona, mentona, cânfora), ácidos carboxílicos (como o ácido benzoíco) e ésteres (benzoato de metila) – foi empregada a metaloporfirina Mn-TPY no arranjo.

Em seguida, foram selecionados indicadores de pH, considerando que aldeídos e ácidos carboxílicos presentes nos óleos essenciais podem alterar o pH do meio e, consequentemente, resultar em uma mudança de cor do indicador. Os corantes escolhidos para essa função foram: alaranjado de metila, verde de bromocresol, vermelho de metila e alizarina.

Além disso, alterações na polaridade do meio podem influenciar a cor de corantes solvatocrônicos. Dependendo da variação de cor observada, esses corantes podem ser classificados como positivos (estado excitado mais polar que o estado fundamental) ou negativos (estado fundamental mais polar que o estado excitado) (Rankin *et al.*, 2015). Para explorar essas diferenças, foram selecionados como corantes solvatocrônicos: vermelho nilo, eriocromocianina e laranja disperso.

Por fim, para detecção específica de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas), foi utilizada a 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) em meio ácido, que reage formando hidrazonas coloridas, facilitando a identificação desses voláteis.

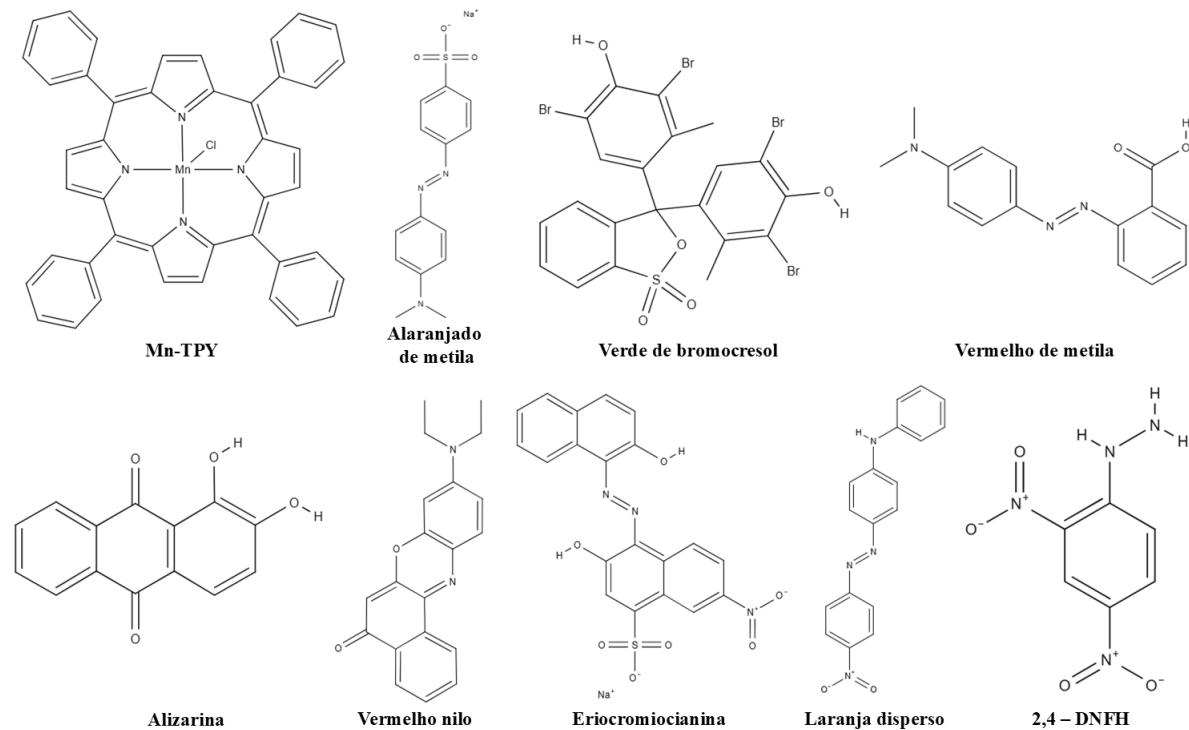
A configuração final do nariz optoeletrônico proposto é apresentada na Tabela 6, e suas fórmulas estruturais podem ser visualizadas na Figura 17.

Tabela 6 – Reagentes colorimétricos utilizados no nariz optoeletrônico à base de papel.

Spot	Reagente Colorimétrico	Classe
1	Mn-TPY	Metaloporfirina
2	Alaranjado de Metila	Indicador de pH ($pK_a = 4,4$)
3	Verde de Bromocresol	Indicador de pH ($pK_a = 4,7$)
4	Vermelho de metila	Indicador de pH ($pK_a = 5,05$)
5	Alizarina	Indicador de pH ($pK_a = 11,2$)
6	Vermelho Nilo	Solvatocrômico Positivo
7	Eriocromiocianina	Solvatocrômico Negativo
8	Laranja disperso	Solvatocrômico Positivo
9	2,4 – DNFH	Específico

Mn -TPY: Cloreto de manganês 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina; 2,4 – DNFH: 2,4-dinitrofenilhidrazina

Figura 17 – Estruturas moleculares representativas dos reagentes colorimétricos utilizados no nariz optoeletrônico à base de papel.

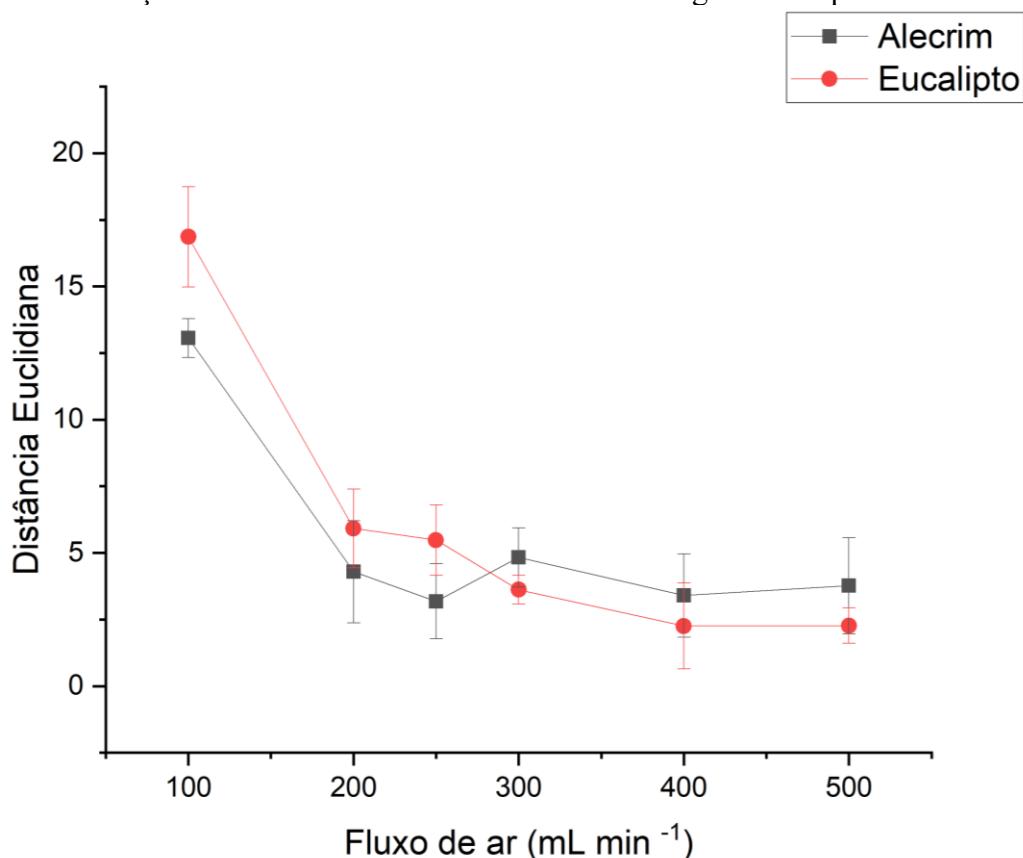


3.6.2 Otimização das condições operacionais do nariz optoeletrônico

A resposta do sensor baseia-se, fundamentalmente, nas mudanças de cor dos corantes após a interação com substâncias voláteis da amostra. Devido à alta porosidade do papel de filtro, a interação entre os analitos voláteis e as moléculas dos corantes é favorecida, conferindo maior eficiência aos substratos celulósicos em comparação com membranas poliméricas (Conrado *et al.*, 2021). No entanto, é essencial avaliar as condições operacionais do arranjo para garantir que as diferenças RGB antes e após a exposição sejam reproduutíveis e atribuídas à interação com os analitos, uma vez que os corantes podem sofrer alterações de cor causadas por fatores externos, como evaporação do solvente ou degradação por exposição à luz.

Inicialmente, avaliou-se a influência do fluxo de ar de amostragem na resposta do sensor. Para isso, foram impregnados 1,5 μ L de cada reagente em seus respectivos *spots*, e a imagem digital inicial foi obtida após 5 minutos de preparo. Em seguida, 1 mL de amostras de óleo de eucalipto e alecrim foi transferido para o mini borbulhador de gás, conforme descrito na Seção 3.5.2, e o nariz optoeletrônico foi exposto a diferentes fluxos de ar, variando de 100 a 500 mL min^{-1} . Após a exposição, imagens digitais foram registradas após 10 minutos de operação, e os valores RGB extraídos para cada réplica. Cada experimento foi realizado em quintuplicata. A resposta total do sensor, expressa como distância euclidiana, foi plotada em função dos diferentes fluxos de ar. De acordo com a Figura 18, verificou-se que fluxos superiores a 200 mL min^{-1} não melhoraram a resposta do sensor.

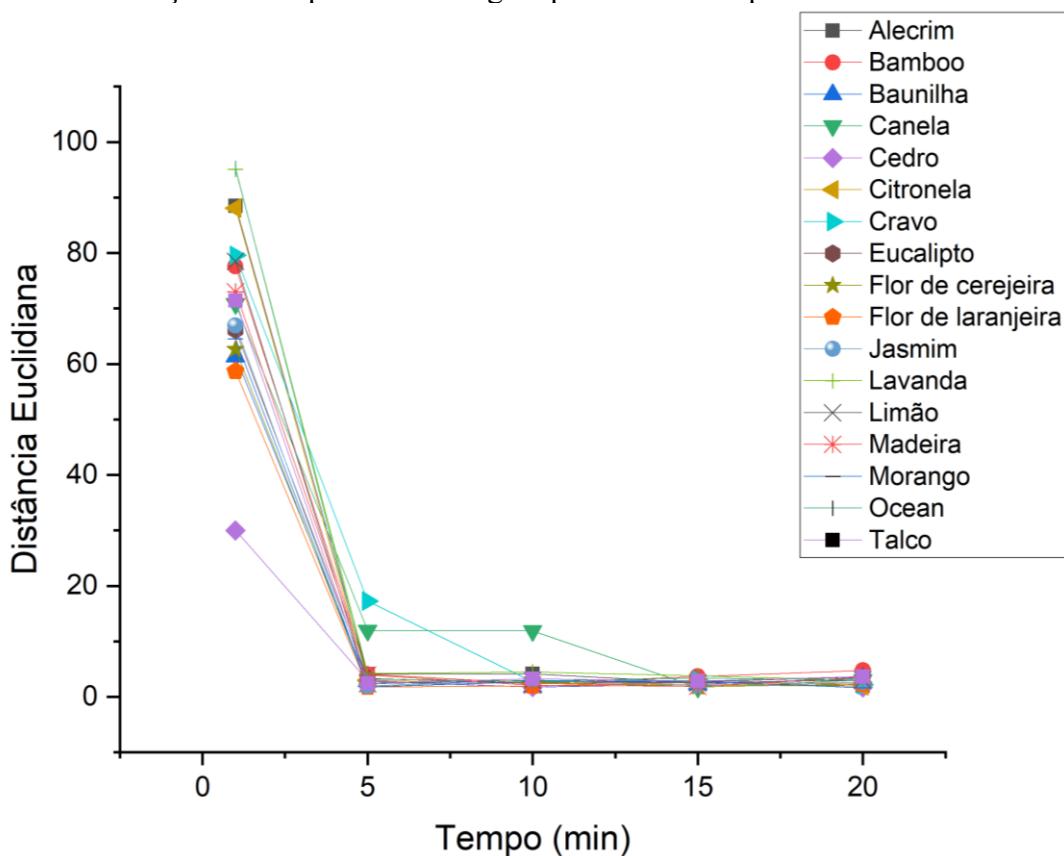
Figura 18– Avaliação da influência do fluxo de ar de amostragem na resposta total do sensor



Na etapa seguinte, foi avaliado o tempo de amostragem utilizando 16 amostras diferentes. Para isso, 1 mL de cada óleo essencial e/ou essência foi transferido para o mini borbulhador de gás e exposto à corrente de ar enriquecida com os voláteis por 5, 10, 15 e 20 minutos, mantendo a vazão de 200 mL min^{-1} . Cada spot do arranjo recebeu 1,5 μL do respectivo reagente, e as imagens digitais foram obtidas imediatamente ($t = 0$) e após cada intervalo de 5 minutos, até completar 20 minutos. Os valores RGB foram extraídos e subtraídos dos valores obtidos do tempo zero, e a distância euclidiana foi calculada e plotada em função do tempo de amostragem. Este experimento também foi realizado em quintuplicata.

Conforme ilustrado na Figura 19, a maioria dos óleos essenciais e essências atingiu um platô de resposta após 5 minutos de amostragem, exceto duas amostras (cravo e canela). Isso indica que a aquisição de imagens digitais deve ocorrer 5 minutos após a exposição do dispositivo baseado em papel ao analito. Dessa forma, definiu-se como condição operacional ideal o tempo de amostragem de 5 minutos, com fluxo de ar de 200 mL min^{-1} .

Figura 19 – Avaliação do tempo de amostragem por meio na resposta total do sensor.



3.6.3 Avaliação das respostas do nariz optoeletrônico ao odor de óleos essenciais

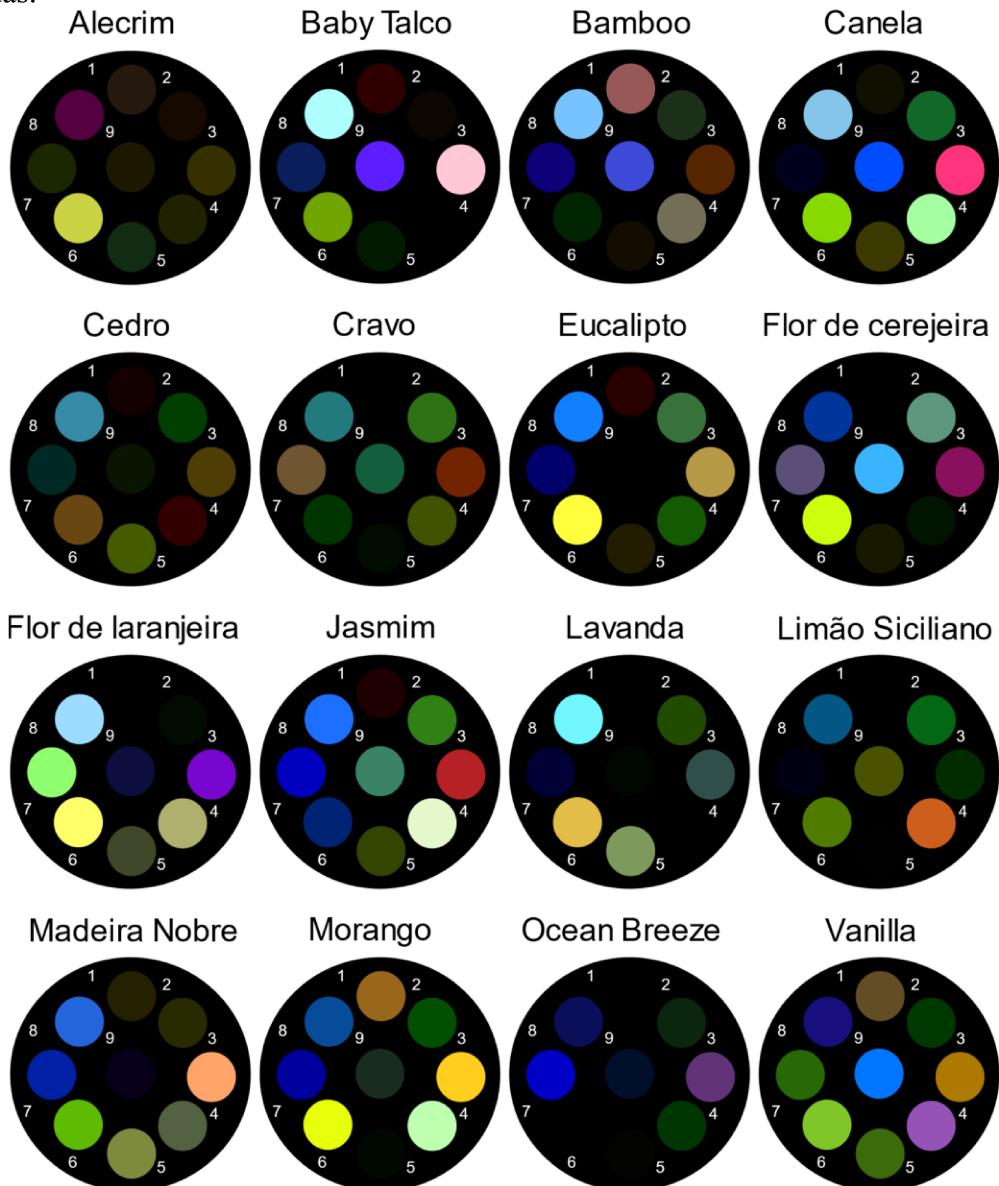
Para avaliar a resposta do nariz optoeletrônico, a média de variação de cor, (ou seja, ΔR_{FINAL} , ΔG_{FINAL} e ΔB_{FINAL}) foi calculada conforme descrito na Seção 3.5.2, a partir das imagens digitalizadas do arranjo antes e depois da exposição às amostras. Inicialmente, a média da mudança de cor (ou seja, as respostas finais do sensor) pode ser exibida visualmente como um mapa de cores diferencial usando o *software* gráfico *Inkscape*. No entanto, a mudança de cor expressa pelo modelo RGB raramente ocorre em toda a faixa de tonalidade do espaço de cores RGB (ou seja, 0-255, representando assim uma imagem de 8 bits), resultando em uma paleta de cores reduzida quando exibida como um mapa diferencial. Assim, para melhorar a visualização da cor no mapa diferencial, o intervalo da variação de cores exibido foi expandido de 0 a 8 (ou seja, 3 bits) para 0 a 255 (ou seja, 8 bits), conforme pode ser observado na Tabela 2.

Todos os óleos essenciais e as essências com aromas diferentes foram submetidos ao procedimento de análise otimizado e cada réplica do nariz optoeletrônico foi exposta a um fluxo

de ar do óleo essencial por 5 minutos a 200 mL min^{-1} . As análises foram realizadas em triplicata, e as respostas finais médias foram empregadas para construir o mapa diferencial de cores.

Como pode ser visto na Figura 20, uma impressão digital única foi obtida para cada tipo de óleo essencial e essência sintética, indicando o potencial do arranjo de sensores colorimétricos em discriminar amostras com diferentes aromas.

Figura 20 – Mapa diferencial de cores para os voláteis dos óleos essenciais e essências avaliadas.



3.6.4 Classificação de óleos essenciais usando ferramentas quimiométricas

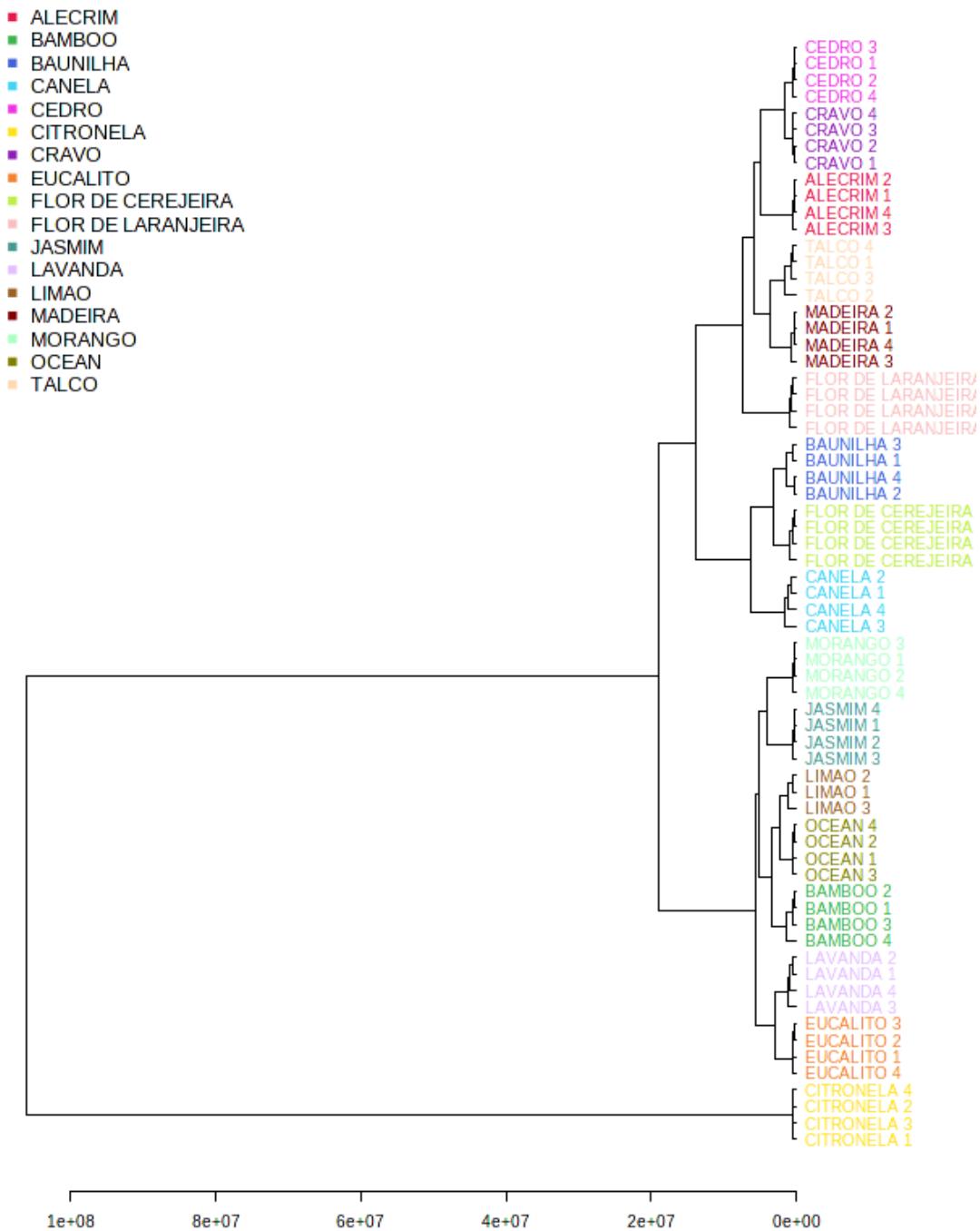
A capacidade do nariz optoeletrônico proposto para discriminar diferentes amostras de óleos essenciais e essências foi avaliada por meio de duas técnicas não supervisionadas e

independentes: a análise de agrupamento hierárquico (HCA) e a análise de componentes principais (PCA). Ambas as técnicas foram aplicadas ao conjunto de dados obtido por cada réplica do arranjo colorimétrico após 5 minutos de exposição. As matrizes de dados foram compostas pelo analito (linhas) e pelas respostas de cada reagente (colunas), expressas em valores de Δ RGB.

HCA é um método de agrupamento utilizado para destacar as semelhanças e diferenças entre amostras utilizando as informações presentes em todas as variáveis em um único gráfico (ou seja, mudanças nas cores vermelha, azul e verde para cada um dos 9 corantes, resultando em um total de 27 características). Basicamente, a HCA usa o cálculo de distâncias no espaço multidimensional e conecta as amostras utilizando diferentes critérios, em outras palavras, a ligação entre as amostras é exibida no gráfico HCA com alguma distância calculada. Em geral, a HCA é utilizada como etapa preliminar à PCA, pois permite a visualização de semelhanças e diferenças utilizando as informações de todas as variáveis, enquanto a PCA resume essa informação em componentes principais que raramente explicam 100% da variação.

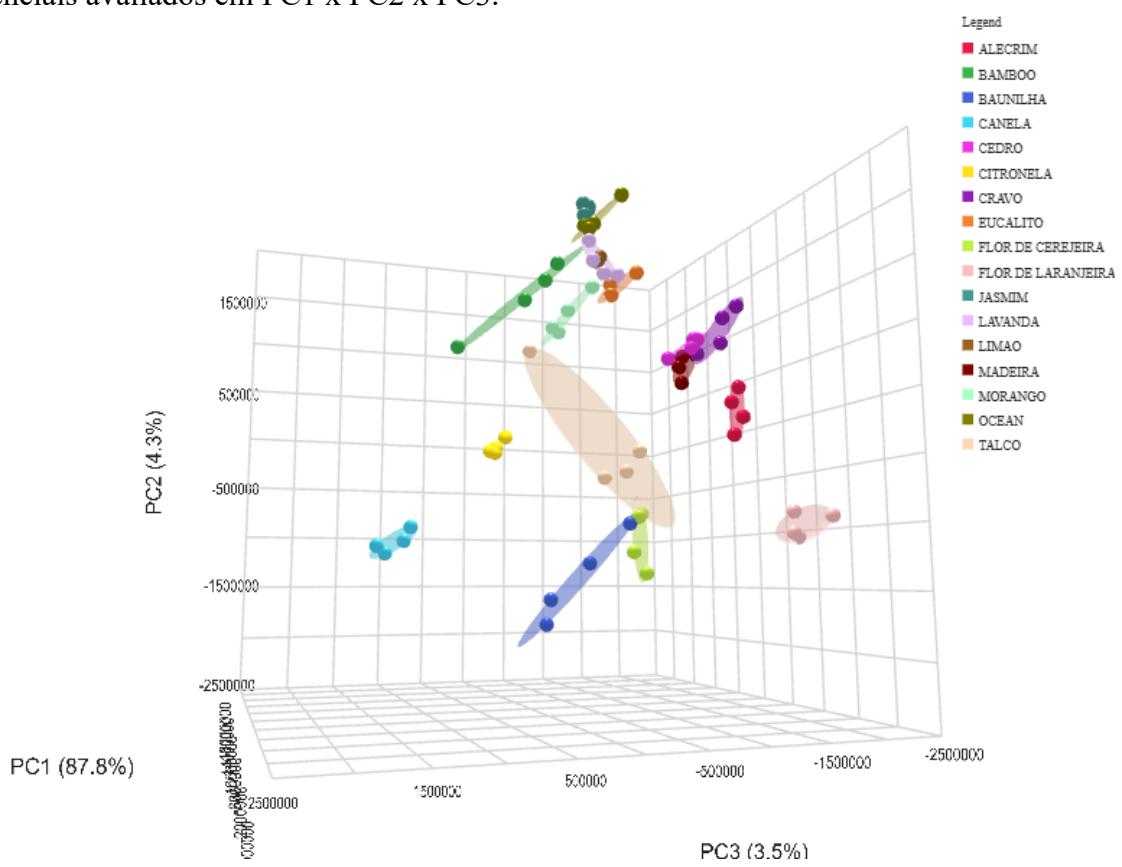
A Figura 21 apresenta o dendrograma obtido pela HCA, utilizando distância euclidiana simples com dados centrados na média. Os resultados revelaram que as amostras foram agrupadas corretamente em seus respectivos *clusters*, indicando que os dados apresentam seletividade suficiente para identificar padrões de semelhanças e diferenças nas respostas obtidas pelo nariz optoeletrônico.

Figura 21 – Dendrograma resultante da análise HCA referente as amostras de óleos essenciais e essências.



A PCA, por sua vez, visa reduzir a dimensionalidade geral do conjunto de dados, gerando um novo conjunto de vetores ortogonais (componentes principais) construídos por combinações lineares das variáveis originais. Essas componentes são então utilizadas para construir um gráfico de pontuação que permite agrupar ou classificar as respostas do arranjo. Neste estudo, a PCA foi realizada utilizando dados digitais autoescalados obtidos pela subtração dos valores médios de R, G e B antes e após a exposição de cada corante. O gráfico tridimensional da PCA é apresentado na Figura 22 e foi responsável por explicar 95,6% da variância total dos dados. Esses resultados evidenciam que o nariz optoeletrônico desenvolvido conseguiu discriminar com sucesso as amostras de óleos essenciais e essências de acordo com os compostos voláteis emitidos por cada um deles.

Figura 22 – Gráfico de scores da PCA indicando a separação à composição volátil dos óleos essenciais avaliados em PC1 x PC2 x PC3.



3.6.5 Influência de cada corante na identificação de compostos voláteis emitidos por diferentes óleos essenciais

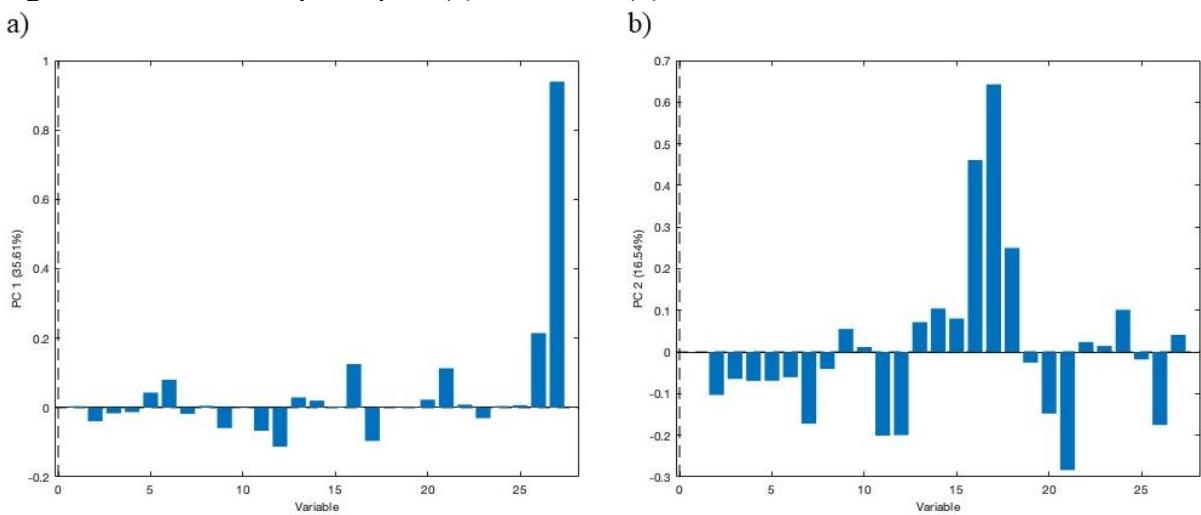
Para investigar quais corantes exerceram maior influência na classificação dos diferentes óleos essenciais e essências, foi aplicada a análise de componentes principais (PCA). A interpretação foi realizada com base na soma dos *loadings* das três primeiras componentes principais, bem como na soma dos valores de carga RGB subtraídos. Observou-se que os corantes vermelho nilo, 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH), alizarina, laranja disperso e eriocromiocianina foram os mais relevantes, pois apresentaram maior impacto na separação entre os óleos essenciais e as essências sintéticas.

Com base em estudos anteriores de GC-MS, compostos carbonílicos, como aldeídos e cetonas, são amplamente emitidos pela maioria dos óleos essenciais, o que justifica a alta resposta observada para o 2,4-DNPH. Este reagente, conhecido também como reagente de *Brady*, reage por adição nucleofílica em meio ácido, formando um precipitado de coloração laranja ou vermelha facilmente identificado pelos seus pontos de fusão característicos (Kmentová *et al.*, 2020).

Além disso, a presença de ácidos como benzóico, cinâmico (3-fenil-2-propenóico), mirístico (tetradecanóico) e isovalérico (3-metilbutanóico) nos óleos essenciais (Rai *et al.*, 2017) pode justificar alterações de cor em indicadores ácido-base, como verde de bromocresol, vermelho de metila, alizarina e alaranjado de metila. Por outro lado, óleos essenciais também são ricos em hidrocarbonetos apolares, como limoneno e mirceno (Vale *et al.*, 2002), que promovem mudanças de cor em corantes solvatocrônicos, como vermelho nilo, eriocromiocianina e laranja disperso.

Os gráficos de carregamento das duas primeiras componentes principais, apresentados na Figura 23, evidenciam as contribuições individuais de cada variável, permitindo compreender melhor os mecanismos de separação. Cada barra nesses gráficos corresponde a um canal de cor (ΔR , ΔG ou ΔB) dos nove reagentes colorimétricos utilizados, seguindo a ordem de deposição: (1) Mn-TPY B, (2) Alaranjado de Metila, (3) Verde de Bromocresol, (4) Vermelho de Metila, (5) Alizarina, (6) Vermelho Nilo, (7) Eriocromiocianina, (8) Laranja Disperso e (9) 2,4-DNFH. Dessa forma, as 27 barras representadas nos gráficos refletem as contribuições dos três canais de cor (ΔR , ΔG e ΔB) para cada um desses nove reagentes. Sendo assim, a análise detalhada da influência de cada canal de cor pode fornecer informações complementares sobre a atuação específica de cada corante na resposta do arranjo, auxiliando na identificação dos reagentes mais relevantes para a separação observada.

Figura 23 – Gráfico de pesos para (a) PC1xPC e (b)PC2xPC.



3.6.6 Discriminação de óleos essenciais adulterados com acetato de etila

Óleos essenciais podem ser adulterados pela adição intencional de componentes naturais ou sintéticos durante o processo de produção, resultando em produtos impuros e de baixa qualidade. Essas adulterações não apenas alteram as propriedades químicas e físicas dos óleos, como também podem comprometer sua eficácia e causar efeitos adversos à saúde.

De acordo com Tarhan e colaboradores (2022), a adulteração de óleo essencial com acetato de etila apresenta efeitos tóxicos agudos no metabolismo humano, podendo causar sérios problemas de saúde. Em seu estudo, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), associada à quimiometria, demonstrou ser capaz de discriminar adulterantes como o acetato de etila em óleo essencial de cravo (CO) sem a necessidade do uso de reagentes tóxicos ou pré-tratamentos.

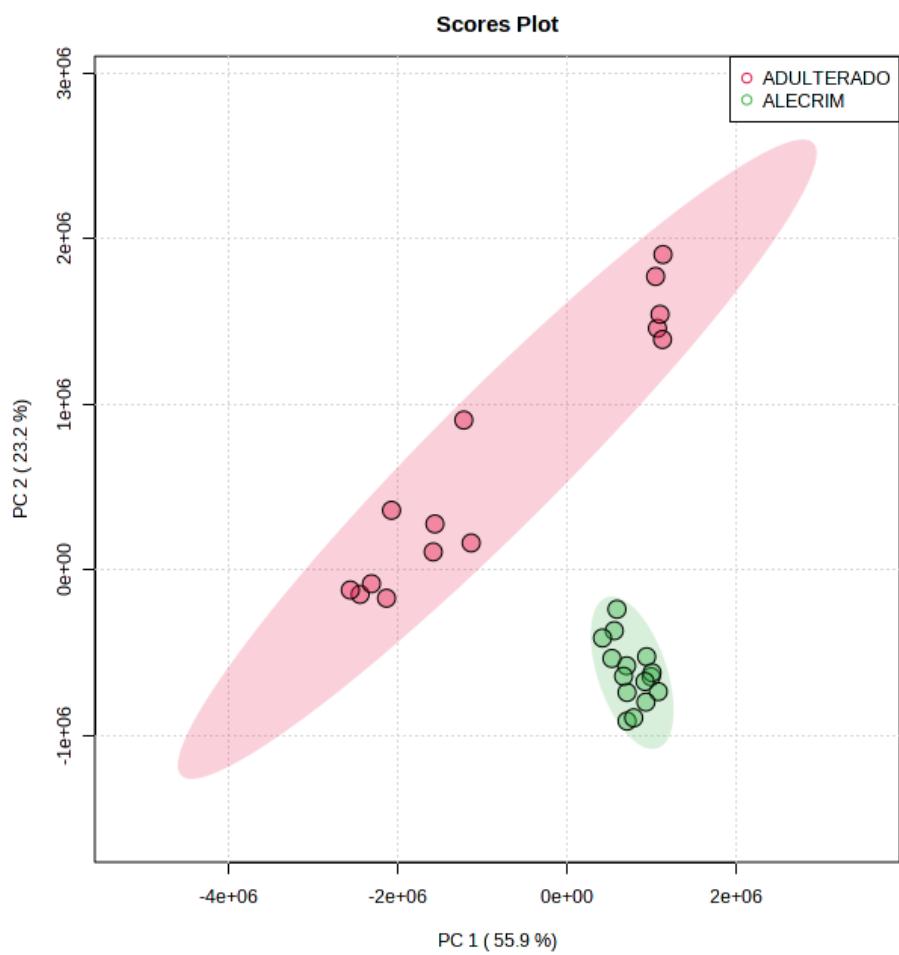
Diante disso, um dispositivo analítico prático e rápido, capaz de detectar adulterações, é essencial para garantir a proteção do consumidor e a qualidade dos óleos essenciais produzidos. Por essa razão, avaliamos a aplicabilidade do nariz optoeletrônico desenvolvido neste trabalho para detectar adulterações causadas pela presença de acetato de etila. O dispositivo analítico à base de papel foi exposto aos vapores de óleos essenciais de lavanda e alecrim, com concentrações de adulterante variando de 10 a 50%.

Conforme ilustrado no gráfico de scores (Figura 24), as duas primeiras componentes principais explicaram 79,1 e 73,4%, respectivamente, para alecrim e lavanda da variância total, evidenciando *clusters* bem definidos para as amostras adulteradas e não adulteradas desses óleos essenciais. Destaca-se a formação clara de dois grupos distintos, correspondentes às

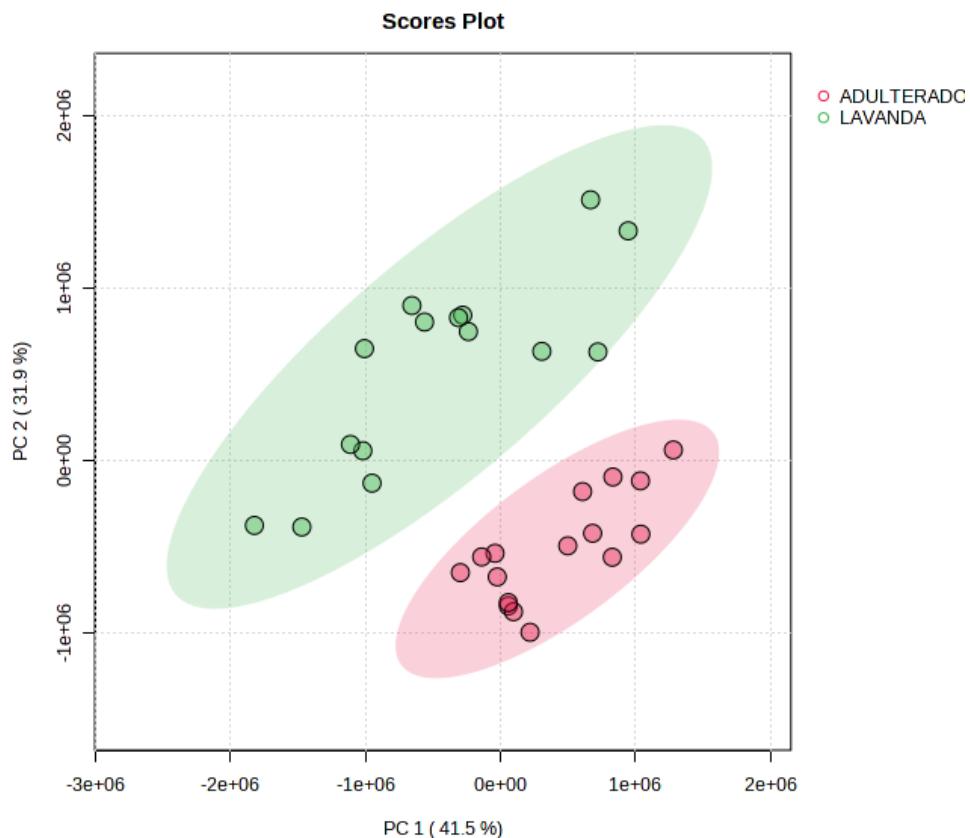
amostras adulteradas e não adulteradas. Esta prova de conceito demonstra a capacidade do arranjo de sensores colorimétricos de distinguir óleos essenciais adulterados, indicando seu potencial como uma ferramenta eficaz para triagem de qualidade na indústria.

Figura 24 – Gráficos de scores das duas primeiras componentes principais mostrando a separação bidimensional de amostras adulteradas e não adulteradas em (a) alecrim e (b) lavanda.

a)



b)



3.7 Conclusões

Neste capítulo, foi descrito o desenvolvimento de um nariz optoeletrônico baseado em papel descartável, de baixo custo e fácil manuseio, no qual foram adicionados 1,5 μ L de nove corantes diferentes com o objetivo de discriminar cinco óleos essenciais e onze essências sintéticas de acordo com seu odor, além de identificar adulterações causadas pela adição de acetato de etila.

O método otimizado permitiu a discriminação entre óleos essenciais e essências em até 5 minutos de exposição. O arranjo empregou múltiplas classes de reagentes colorimétricos: uma metaloporfirina, quatro indicadores de pH, três corantes solvatocrônicos e um reagente específico sensível a aldeídos e cetonas.

As mudanças de cor medidas como parâmetros RGB permitiram gerar um padrão de cor único, que foi utilizado como dados de entrada para métodos de reconhecimento de padrões não supervisionados. Os resultados obtidos demonstraram excelente desempenho do nariz optoeletrônico na discriminação de amostras de diferentes óleos essenciais comerciais e óleos

essenciais adulterados, revelando suas aplicações promissoras na indústria de alimentos e bebidas para controle e garantia de qualidade.

APLICAÇÃO II

**MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE CARNES
UTILIZANDO NARIZES OPTOELETRÔNICOS À BASE DE
AMIDO**

4 MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE CARNES UTILIZANDO NARIZES OPTOELETRÔNICOS À BASE DE AMIDO

Neste capítulo, será apresentada inicialmente uma introdução sobre a composição química (Seção 4.1), os compostos voláteis e odoríferos (Seção 4.2) e o controle de qualidade (Seção 4.3) de carnes. Em seguida, serão descritos os procedimentos adotados neste estudo para o monitoramento da decomposição das carnes por meio da análise de compostos voláteis, contemplando os materiais e métodos (Seção 4.4), os resultados e discussão (Seção 4.5) e, por fim, as conclusões (Seção 4.6).

4.1 Composição química das carnes

A definição de “carne” abrange todos os tecidos comestíveis dos animais, incluindo músculos, gorduras e vísceras. De forma geral, as carnes podem ser classificadas em carnes vermelhas (como as de bovinos, suíños, ovinos, caprinos, equídeos e coelhos) e carnes brancas (provenientes de aves como frango, pato, peru e ganso, além de peixes) (Keeton; Eddy, 2004).

Quimicamente, a carne é composta por aproximadamente 72 a 75% de água; cerca de 21% de compostos nitrogenados — sendo 19% proteínas e 1,5% compostos nitrogenados não proteicos, como nucleotídeos, peptídeos, creatina e creatinina; de 2,5 a 5% de lipídios; 1% de vitaminas e carboidratos (incluindo uma pequena quantidade de glicogênio, convertido em ácido lático no período pós-morte); e aproximadamente 1% de cinzas, que representam minerais como potássio, fósforo, sódio, cloro, magnésio, cálcio e ferro (Keeton; Eddy, 2004).

A composição química da carne pode variar significativamente em função de diversos fatores, incluindo espécie animal, raça, sexo, tipo de alimentação, localização anatômica do músculo, manejo pós-abate e condições de armazenamento. Esses fatores impactam diretamente os teores de água, proteínas, gorduras, minerais e carboidratos, além de influenciar outras características físico-químicas da carne (Keeton; Eddy, 2004; Ahmad; Imran; Hussain, 2018).

A Tabela 7 apresenta a composição química aproximada de alguns cortes de carne bovina, suína e de frango:

Tabela 7 – Composição química aproximada de alguns cortes de carne (%).

Animal	Corte	Proteína	Gordura	Água	Cinzas
Suíno	Paleta	19,5	4,7	74,9	1,1
	Toucinho	11,2	48,2	40,0	0,6
Bovino	Coxa	21,8	0,7	76,4	1,2
	Lombo	22,0	2,2	74,6	1,2
Frango	Músculo	20,0	5,5	73,3	1,2
	Peito	23,3	1,2	74,4	1,1

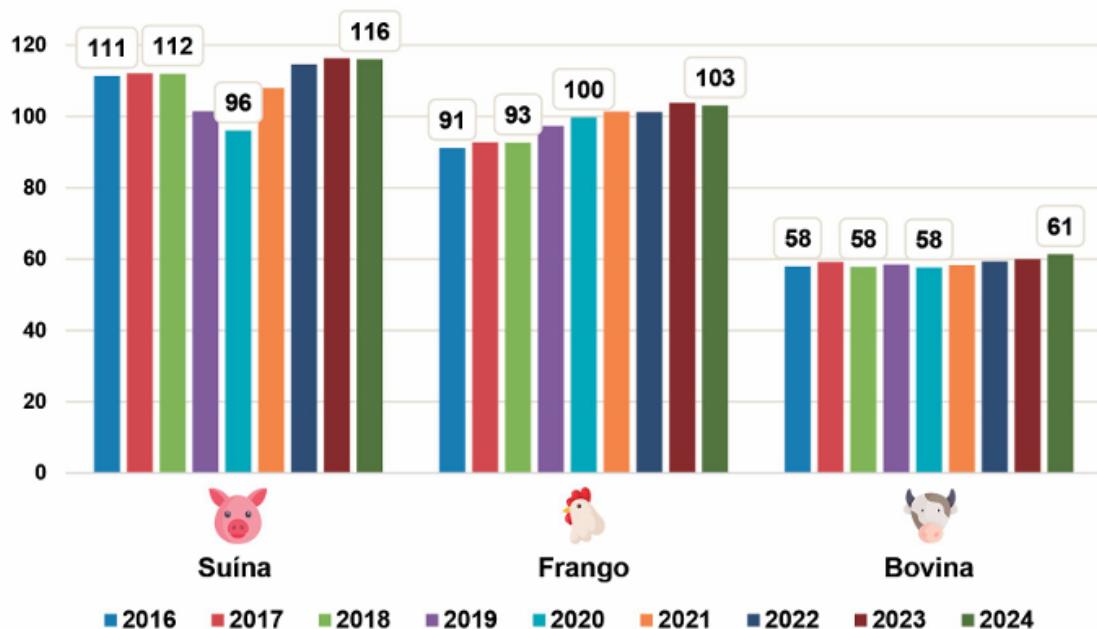
Fonte: (Luiz, 2015).

O consumo mundial de carne deverá continuar a aumentar nos próximos anos, impulsionado pelo crescimento populacional e pelo aumento da renda (ABPA, 2024; Talamini; Scheuermann; Martins, 2024).

A produção mundial de carnes bovina, suína e de frango, entre 2016 e 2024, revela a carne suína como a mais produzida em termos de volume (Figura 25). Em 2024, a produção global de carne suína alcançou 116 milhões de toneladas, superando os níveis anteriores ao surto de febre suína africana. A China liderou como maior produtora, com 56,8 milhões de toneladas, seguida pela União Europeia (21,3 milhões) e pelos Estados Unidos (12,7 milhões).

Em 2024, a produção mundial de carne bovina foi de 61,4 milhões de toneladas, com destaque para a América como principal região produtora, seguida por Ásia e Europa. Já a produção global de carne de frango em 2024 foi de 15,4 milhões de toneladas, tendo a China e os Estados Unidos como maiores produtores. A expectativa é de que o consumo mundial de carne continue crescendo nos próximos anos, impulsionado pelo aumento populacional e pela elevação da renda média da população (ABPA, 2024; Talamini; Scheuermann; Martins, 2024).

Figura 25 – Produção mundial de carne suína, de frango e bovina, milhões de toneladas, entre 2016 e 2024.



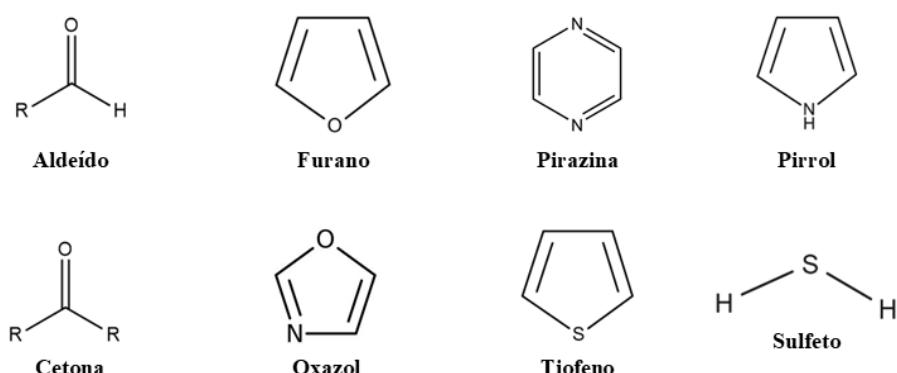
Fonte: (Talamini; Scheuermann; Martins, 2024).

4.2 Compostos voláteis e odoríferos na carne

A composição volátil e o odor característico da carne são determinados pela presença de precursores presentes na carne crua, os quais são influenciados tanto por fatores pré-abate — como espécie, raça, idade e alimentação — quanto por condições pós-abate, incluindo envelhecimento, cozimento e cura. Esses fatores afetam a formação de compostos orgânicos voláteis (VOCs), que são diretamente responsáveis pelo aroma e sabor da carne (Bleicher; Ebner; Bak, 2022).

Estudos indicam que foram identificados mais de mil compostos voláteis em carnes de origem bovina, suína, ovina e de aves. Esses compostos pertencem a diversas classes orgânicas, como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, éteres, furanos, piridinas, pirazinas, pirróis, oxazóis e oxazolinas, tiazóis e tiazolinas, tiofenos, além de outras substâncias contendo enxofre e halogênios. Presume-se que os compostos sulfurados e aqueles contendo grupos carbonila sejam os que mais contribuem para a formação do aroma característico da carne (Shahidi, 1994). A Figura 26 apresenta exemplos representativos desses compostos.

Figura 26 – Exemplos representativos de compostos com importância para o aroma da carne.



Fonte: elaborado pela autora.

O odor da carne, seja ela bovina, ovina, suína ou de aves, é resultado de um complexo conjunto de compostos voláteis. Embora haja semelhanças entre espécies, ocorrem variações importantes na concentração e na presença de compostos específicos, que conferem características aromáticas particulares a cada tipo de carne (Shahidi, 1994).

Os compostos voláteis formados durante o aquecimento da carne são originados de diversas reações envolvendo compostos não voláteis presentes na matriz cárnea, tanto hidrossolúveis quanto lipossolúveis. Os principais precursores responsáveis pelo aroma e sabor incluem compostos de baixo peso molecular, como glicoproteínas, açúcares redutores (por exemplo, glicose e frutose), aminoácidos e seus produtos de degradação, como piridinas e furanos (Gray *et al.*, 1981).

Dentre as reações responsáveis pela formação do aroma da carne, destacam-se a oxidação lipídica, a reação de Maillard, a degradação de Strecker, a degradação de tiamina e de carboidratos, além das interações entre produtos dessas reações (Bleicher; Ebner; Bak, 2022).

4.3 Controle de qualidade de carnes

A determinação da qualidade dos alimentos representa uma das prioridades mais cruciais na tecnologia da indústria alimentícia, sendo uma etapa obrigatória na cadeia de produção de alimentos. Em geral, a análise da composição química responsável pelo odor é uma indicação valiosa da qualidade de determinados produtos alimentícios (Zhong *et al.*, 2018).

A carne, por ser um alimento altamente nutritivo, com elevada atividade de água e pH próximo ao neutro, oferece condições favoráveis para o crescimento de bactérias deteriorantes e patogênicas (Salas-Mellado; Calvimontes; Silva, 1996). O desenvolvimento microbiano,

aliado à oxidação lipídica, compromete tanto a qualidade quanto a durabilidade das carnes. Esses microrganismos podem colonizar a superfície da carne e, se não forem devidamente controlados, podem gerar substâncias que alteram sabor, textura e odor, além de produzir toxinas potencialmente causadoras de intoxicações alimentares (Franco; Landgraf, 1996; Coelho; Brito, 2021).

De modo geral, existem duas abordagens para realização de testes de qualidade de alimentos: (i) análise sensorial direta de atributos como textura, cheiro, cor, suculência, maciez e sabor; ou (ii) utilização de técnicas analíticas para monitorar as mudanças na composição química da mistura volátil emitida ao longo do tempo (Roveda Jr et al., 2024).

Várias técnicas instrumentais foram empregadas para avaliar a qualidade de carnes, incluindo cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS) (Wang *et al.*, 2023), métodos espectroscópicos (UV-Vis, FTIR) (Alamprese *et al.*, 2013) e métodos eletroquímicos (Wojnowski *et al.*, 2017). Embora apresentem alta sensibilidade e seletividade, essas técnicas possuem limitações, pois costumam ser caras, de grande porte, demandam mão de obra altamente especializada e, na maioria dos casos, não permitem análises em tempo real.

Outra abordagem baseia-se na análise sensorial conduzida por um painel de especialistas, contudo, sua aplicação costuma ser dispendiosa, demorada, requer um longo período de treinamento e pode ser influenciada pela variação entre as pessoas (Miller *et al.*, 2023).

Nesse contexto, tecnologias inovadoras, como os sistemas olfativos artificiais, surgem como alternativas eficazes para aprimorar o controle de qualidade. Entre essas tecnologias, destacam-se os narizes optoeletrônicos, que utilizam sensores colorimétricos para monitorar o frescor da carne, oferecendo uma estimativa sobre o estágio de deterioração do alimento.

4.4 Utilização de amido de mandioca como arranjo em dispositivos colorimétricos

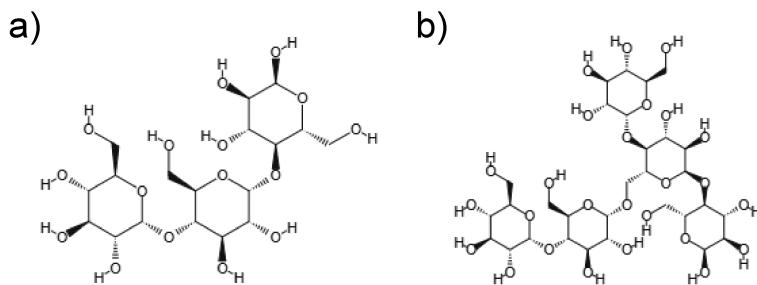
Entre os polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis, o amido destaca-se como um dos materiais mais promissores. Trata-se de um biopolímero versátil, de baixo custo e ampla disponibilidade, que possibilita aplicações em diversos setores industriais, como alimentos, medicamentos e cosméticos. As principais fontes comerciais de amido incluem milho, trigo, arroz, batata, tapioca e mandioca (Liu *et al.*, 2009).

O amido é o biopolímero mais abundante do mundo, sendo superado apenas pela celulose. Atua como a principal forma de reserva de polissacarídeos nas plantas, estando

presente tanto nos cloroplastos das folhas quanto nos amiloplastos de órgãos de reserva, como sementes, raízes, rizomas e tubérculos. Em sua forma natural, apresenta-se como grânulos semicristalinos insolúveis em água, que, sob o microscópio, possuem aspecto brilhante e apresentam variações de tamanho de acordo com sua origem botânica (Guilbot; Mercier, 1985).

Sua composição é formada predominantemente por duas macromoléculas: a amilose (20–30%), que possui uma estrutura linear, e a amilopectina (70–80%), que apresenta estrutura ramificada, ambas com elevada massa molar. A cristalinidade dos grânulos de amido, que varia entre 20% e 45%, está diretamente relacionada à presença da amilopectina, cujas ramificações favorecem a formação de regiões cristalinas (Corradini *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2009). A Figura 27 ilustra as estruturas químicas da amilose e da amilopectina.

Figura 27 – Estrutura química da a) amilose e b) amilopectina.



Fonte: elaborado pela autora.

No contexto mundial, o Brasil ocupa a segunda posição na produção de mandioca. A importância econômica dessa cultura tem crescido nos últimos anos, impulsionada principalmente pelo desenvolvimento de processos que agregam valor ao produto, como a utilização do amido de mandioca na fabricação de materiais biodegradáveis (Corradini *et al.*, 2005).

O amido extraído da mandioca apresenta, em média, teor de amilose entre 17 e 20%, enquanto o teor de amilopectina varia de 80 a 83%. A estrutura e as propriedades funcionais desse amido são influenciadas pela proporção entre essas frações, pela distribuição das moléculas de amilose dentro dos grânulos e pela organização molecular dos polissacarídeos que compõem o amido (Charles *et al.*, 2005).

Dentre suas propriedades, destaca-se a excelente capacidade de formação de filmes, que se caracterizam por alta transparência, ausência de odor e boas propriedades mecânicas, como resistência à tração, flexibilidade e facilidade de moldagem (Roveda *et al.*, 2014). Além disso,

os filmes à base de amido permitem a incorporação de diferentes substâncias em sua matriz, possibilitando ajustes específicos de acordo com a aplicação pretendida. Com base nessas características, os filmes de amido surgem como substratos promissores para o desenvolvimento de narizes optoeletrônicos.

4.5 Materiais e Métodos

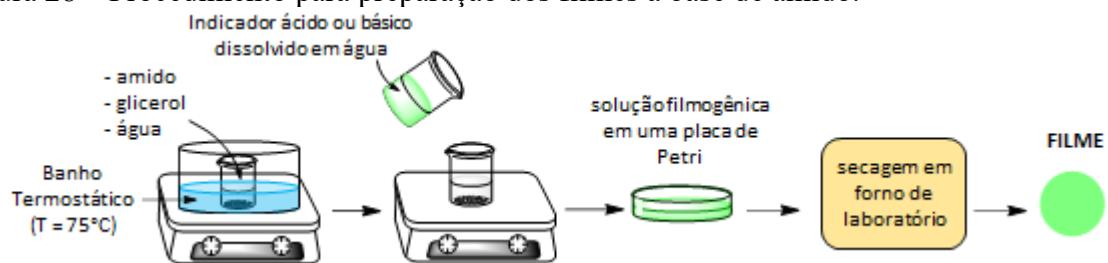
4.5.1 Preparo de filme à base de amido de mandioca contendo os reagentes colorimétricos

Os filmes à base de amido de mandioca foram produzidos em parceria com o Instituto de Química de São Carlos – IQSC da Universidade de São Paulo – USP.

O preparo consistiu na adição de 75 mg de glicerol, 470 mg de amido e 7 mL de água deionizada em um bêquer mantido em banho termostático a 75 °C, sob agitação constante, até a completa gelatinização. Em seguida, 1 mg de cada indicador de pH foi dissolvido separadamente em 7 mL de água deionizada e adicionado à solução filmogênica, sendo mantido sob agitação por mais 5 minutos. Essa mistura resultou na formação de um hidrogel, que foi então colocada em uma placa de Petri. Posteriormente, os filmes foram secos em estufa a 37–40 °C por aproximadamente 25–27 horas (Roveda Jr et al., 2024).

A Figura 28 ilustra o processo de fabricação dos filmes à base de amido. Foram incorporados ao todo 10 indicadores de pH: (1) verde naftol B; (2) púrpura de bromocresol; (3) azul de timol; (4) azul de bromofenol; (5) vermelho de metila; (6) vermelho de fenol; (7) alaranjado de metila; (8) vermelho congo; (9) alizarina; e (10) amarelo de alizarina.

Figura 28 – Procedimento para preparação dos filmes à base de amido.



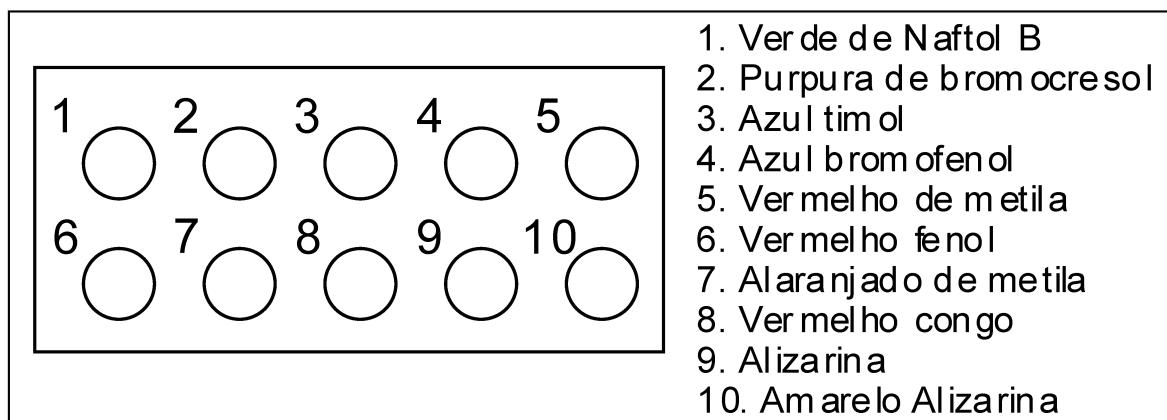
Fonte: Adaptado de: (Roveda Jr et al., 2024).

Para a confecção dos arranjos colorimétricos, cada filme de amido contendo o seu respectivo reagente colorimétrico foi recortado em círculos de 4 mm de diâmetro, obtidos por meio de uma ferramenta de corte de papel. Em seguida, um suporte para construir o arranjo colorimétrico foi projetado no *software AutoDesk Inventor* e impresso com o auxílio de uma *Impressora 3D* (GTmax 3D core A1 com uma extrusora) utilizando o filamento ABS.

Cada disco de filme contendo o indicador foi posicionado na parte traseira do suporte personalizado e fixado com fita adesiva transparente. Os arranjos de sensores colorimétricos foram mantidos ao abrigo da luz até o momento da aplicação. A Figura 29 apresenta uma

representação do suporte contendo os reagentes colorimétricos, enquanto a Figura 30 exibe o dispositivo real desenvolvido.

Figura 29 – Desenho ilustrativo do dispositivo à base de amido com 10 spots para acomodação dos reagentes colorimétricos.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 30 – Dispositivo analítico à base de amido com 10 spots para acomodação dos reagentes colorimétricos.



Fonte: elaborado pela autora.

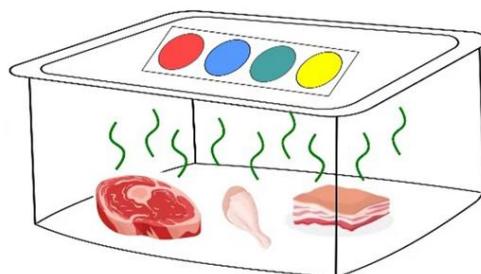
4.5.2 *Preparo das amostras*

Neste estudo, foram selecionados três tipos de carne crua para análise: frango (filé de peito), carne bovina (lombo) e carne suína (lombo). As amostras foram adquiridas em um supermercado local. Para cada tipo de carne, foram pesados 100 gramas, que foram acondicionados em recipientes plásticos de polipropileno previamente esterilizados, fechados com tampa, e mantidos à temperatura ambiente (25 °C).

Durante a análise, os recipientes de polipropileno foram utilizados para acomodar as amostras de carne, conforme representado na Figura 31. Os arranjos de sensores foram

positionados na parte interna da tampa do recipiente plástico e fixados com fita adesiva transparente.

Figura 31 – Desenho ilustrativo do recipiente utilizado para acomodar o alimento e os arranjos de sensores.



Adaptado de: (Roveda Jr *et al.*, 2024).

4.5.3 *Tratamento de dados*

A detecção colorimétrica, realizada por meio da aquisição e do tratamento de imagens digitais, seguiu o mesmo procedimento descrito na Seção 3.5.2. Entretanto, nesta etapa, as amostras alimentícias foram avaliadas em triplicata, e a faixa de cores não foi expandida, mantendo-se no padrão de 8 bits (0–255). Esses dados foram utilizados para construir o mapa diferencial de cores representativo, tendo como base o valor médio absoluto da variação de cor (ΔRGB) observada em cada ponto do sensor. Além disso, os valores obtidos na matriz de dados denominada $\text{RGB}_{\text{FINAL}}$ foram empregados em experimentos posteriores. Essa matriz era composta por 30 respostas, correspondentes a 10 $\Delta\text{R}_{\text{FINAL}}$, 10 $\Delta\text{G}_{\text{FINAL}}$ e 10 $\Delta\text{B}_{\text{FINAL}}$. A análise quimiométrica foi realizada conforme descrito na Seção 3.5.3.

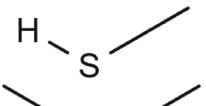
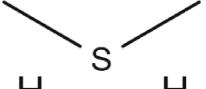
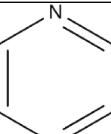
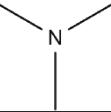
4.6 Resultados e Discussão

4.6.1 Avaliação dos reagentes colorimétricos para o monitoramento dos produtos voláteis de decomposição das carnes

Alimentos sólidos, como carnes, produzem um odor distinto durante o armazenamento, devido aos efeitos de enzimas teciduais, microrganismos externos e outros fatores (Nie *et al.*, 2022). De modo geral, alimentos ricos em proteínas — como carne bovina, frango e suína — liberam compostos sulfurosos e nitrogenados resultantes da descarboxilação microbiana de aminoácidos, realizada por bactérias, bolores e leveduras naturalmente presentes nesses alimentos (Molfetta *et al.*, 2022). Nesse contexto, o aumento da contaminação bacteriana favorece a produção desses marcadores químicos, que servem como indicadores da deterioração dos alimentos (Medina *et al.*, 2019).

A Tabela 8 apresenta os principais compostos sulfurosos e nitrogenados identificados durante o processo de degradação da carne.

Tabela 8 – Principais compostos sulfurosos e nitrogenados identificados na deterioração da carne.

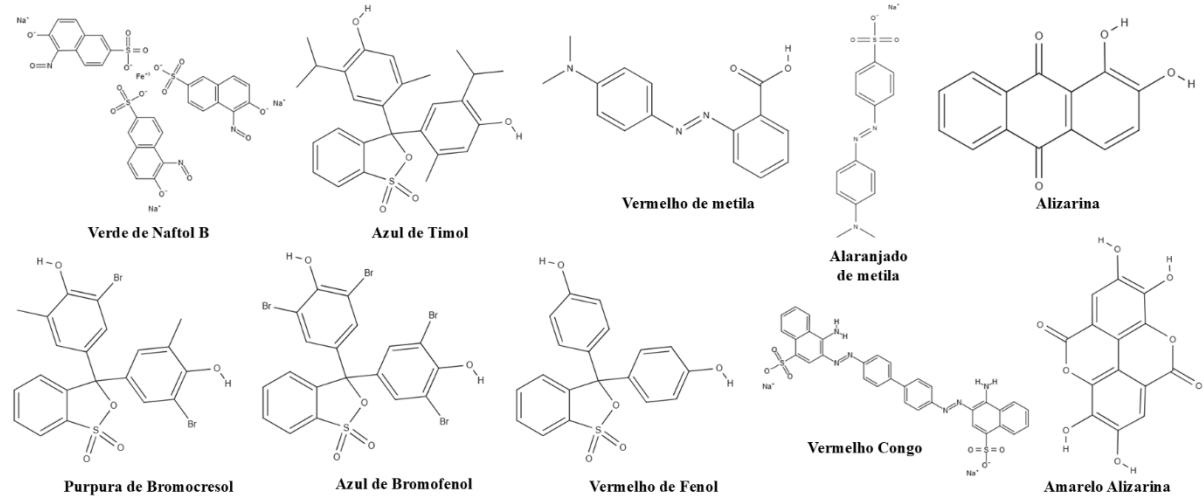
Indicadores de deterioração de carne	Estrutura Molecular	Referências
<i>Compostos sulfurosos</i>		
Dissulfeto de carbono	$S \equiv C \equiv S$	Saraiva <i>et al.</i> (2015); Kilgannon <i>et al.</i> (2020); Bhadury <i>et al.</i> (2021); Lee <i>et al.</i> (2021)
Metanotiol		Insausti <i>et al.</i> (2002); Frank <i>et al.</i> (2020); Bhadury <i>et al.</i> (2021); Lee <i>et al.</i> (2021)
Sulfeto de dimetila		Kosowska; Amajcher e Fortuna (2017)
Sulfeto de hidrogênio		Kosowska; Amajcher e Fortuna (2017); Frank <i>et al.</i> (2020)
<i>Compostos nitrogenados</i>		
Pirazina		Frank <i>et al.</i> (2020); Kilgannon <i>et al.</i> (2020); Bhadury <i>et al.</i> (2021)
Trimetilamina		Frank <i>et al.</i> (2020); Kilgannon <i>et al.</i> (2020); Lee <i>et al.</i> (2021)

Fonte: elaborado pela autora.

O limiar de odor dos compostos à base de enxofre e nitrogênio é baixo, possibilitando a percepção do odor característico de decomposição nos estágios iniciais do processo. No entanto, em muitos casos, o alimento pode já estar deteriorado antes mesmo que esse odor seja detectado pelo olfato humano. Entre as moléculas mais relevantes associadas à deterioração de alimentos ricos em proteínas destacam-se compostos sulfurosos e aminas biogênicas, como o sulfeto de hidrogênio ($pK_{a1} = 7,04$; $pK_{a2} = 11,96$), o dimetilsulfeto, a trimetilamina ($pK_a = 9,80$ (ácido conjugado)) e a cadaverina ($pK_{a1} = 10,25$; $pK_{a2} = 9,13$) (Massey *et al.*, 2023).

Devido a esses fatores, os reagentes colorimétricos que respondem à acidez e/ou basicidade de *Brønsted* em uma ampla faixa de pH tornam-se opções promissoras para compor a configuração do nariz optoeletrônico. Neste trabalho, os corantes selecionados foram: (1) verde naftol B; (2) purpura de bromocresol ($pK_a = 6,3$); (3) azul de timol ($pK_{a1} = 1,65$; $pK_{a2} = 8,9$), (4) azul de bromofenol ($pK_a = 7,1$); (5) vermelho de metila ($pK_a = 5,05$); (6) vermelho de fenol ($pK_a = 7,81$); (7) alaranjando de metila ($pK_a = 3,39$); (8) vermelho congo ($pK_a = 4,1$); (9) alizarina ($pK_a = 6,77$) e (10) amarelo de alizarina ($pK_{a1} = 1,2$; $pK_{a2} = 7,7$). As fórmulas estruturais desses reagentes colorimétricos utilizados na configuração do nariz optoeletrônico proposto são apresentadas na Figura 32.

Figura 32 – Estruturas moleculares representativas dos reagentes colorimétricos utilizados no nariz optoeletrônico à base de amido de mandioca.



Fonte: elaborado pela autora.

4.6.2 Avaliação do monitoramento dos produtos voláteis de decomposição de carnes à temperatura ambiente

A primeira etapa do monitoramento consiste em uma análise visual mostrada pelo nariz optoeletrônico durante o processo de degradação. Seguiu-se o procedimento descrito na Seção 3.5.2. Conforme relatado na seção Materiais e Métodos, três réplicas de cada nariz optoeletrônico foram expostas às misturas voláteis geradas por carnes bovina, de frango e suína.

A mudança de cor — representada pelo valor ΔRGB — resultante da interação das misturas voláteis com cada reagente colorimétrico foi registrada após 1, 3, 6, 9, 21, 24, 27 e 48 horas de exposição. A partir dos valores de ΔRGB obtidos em cada ponto do sensor, foram construídos mapas diferenciais de cor, que representam o padrão de resposta do arranjo sensorial em função do tempo de exposição.

Neste estudo, o espaço de cores RGB não precisou ser expandido para outra faixa de cores, prática comum em trabalhos similares para melhorar a visualização quando a paleta de cores do mapa diferencial apresenta-se desbotada. Dessa forma, utilizou-se o espaço RGB convencional, compreendendo a faixa de valores entre 0 e 255 (8 bits). A Figura 33 apresenta os mapas diferenciais de cor representativos para cada tempo de exposição e para cada tipo de carne avaliada.

Figura 33 – Mapa diferencial de cor para três tipos de carne, incluindo (a) carne de frango, (b) carne bovina e (c) carne suína a 25 °C durante 48 h de armazenamento.

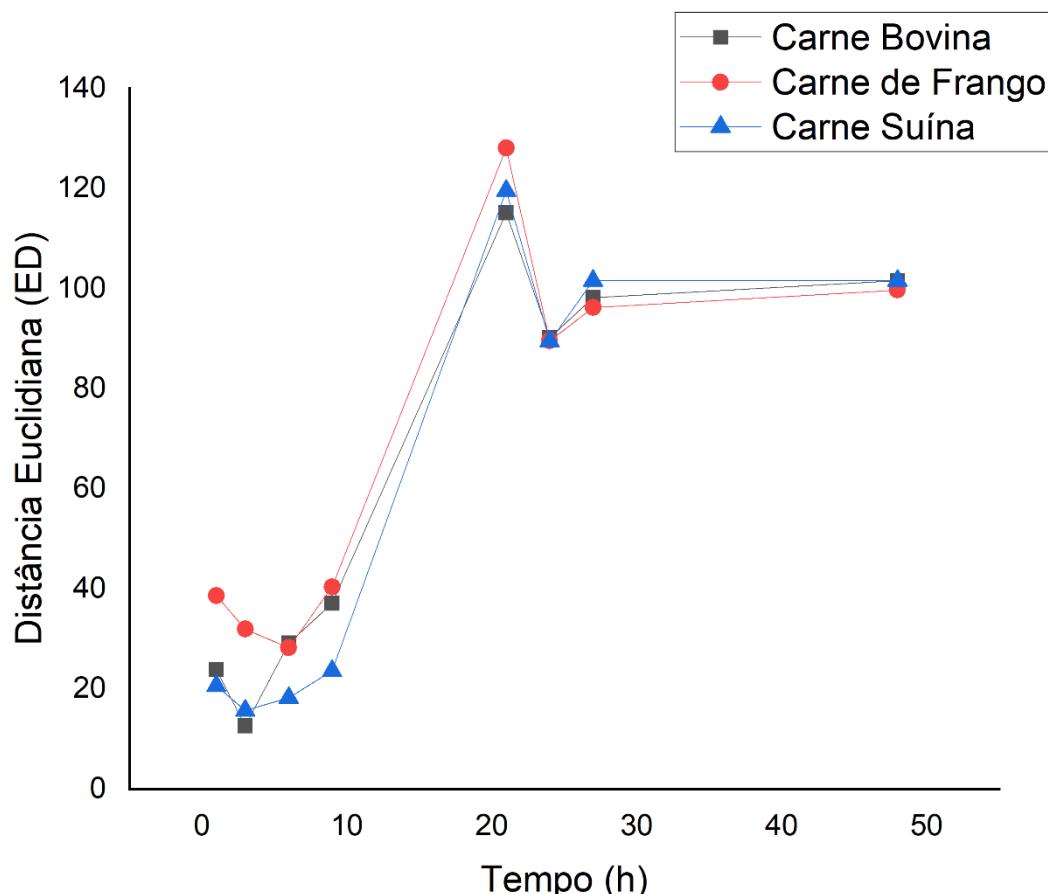


Outro passo realizado nesta etapa foi o cálculo da distância euclidiana média, com o objetivo de avaliar a resposta global dos arranjos de sensores colorimétricos expostos aos voláteis emitidos por diferentes amostras alimentícias ao longo do tempo.

O gráfico das curvas de distância euclidiana (ED) em função do tempo, apresentado na Figura 34, indica que as respostas mais elevadas foram observadas entre 21 e 24 horas de exposição. Antes e após esse intervalo, não foram verificadas alterações significativas na

composição volátil das misturas. Esse resultado sugere que o período entre 21 e 24 horas pode ser indicativo dos estágios iniciais de decomposição das amostras de alimentos avaliadas.

Figura 34 – Gráfico da avaliação da resposta global do opto-nariz referente aos voláteis de carnes à temperatura ambiente em função do tempo.



4.6.3 Aplicação do nariz optoeletrônico para detectar deterioração de carnes usando ferramentas quimiométricas

A capacidade do nariz optoeletrônico em discriminar amostras de carnes foi avaliada utilizando duas técnicas não supervisionadas: Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA). Ambas foram aplicadas ao conjunto de dados obtido a partir das respostas finais de cada conjunto de sensores exposto às amostras ao longo do tempo. As matrizes de dados eram compostas pelo analito (linhas) e pelas respostas de cada reagente (colunas), expressas em valores de Δ RGB.

A PCA é uma técnica eficaz para reduzir a dimensionalidade de conjuntos de dados complexos, gerando componentes principais (PCs) ordenadas de forma que a PC1 explique a

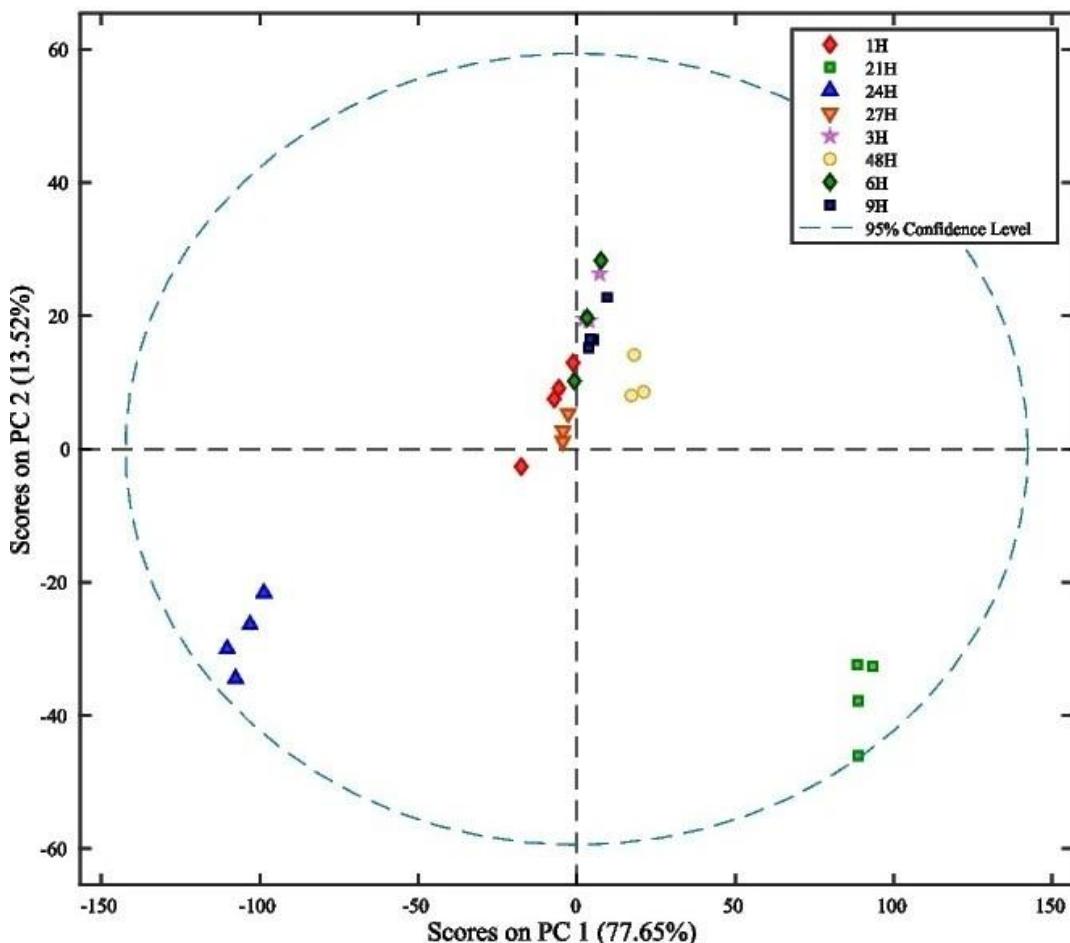
maior parcela da variância, seguido pelo PC2 e assim por diante. Sua principal característica é representar visualmente os dados em gráficos de pontuação, permitindo identificar agrupamentos de amostras com características similares, além de possibilitar a análise da contribuição de cada sensor por meio de gráficos de cargas. Neste trabalho, a PCA foi aplicada utilizando os dados digitais centrados na média das respostas dos sensores como método de pré-processamento.

Como resultado, os gráficos de pontuação gerados a partir das duas primeiras componentes principais para cada tipo de carne em diferentes tempos de exposição estão apresentados na Figura 35. A variância total explicada pelas duas primeiras componentes foi de 91,17% para carne bovina, 88,58% para carne de frango e 92,80% para carne suína.

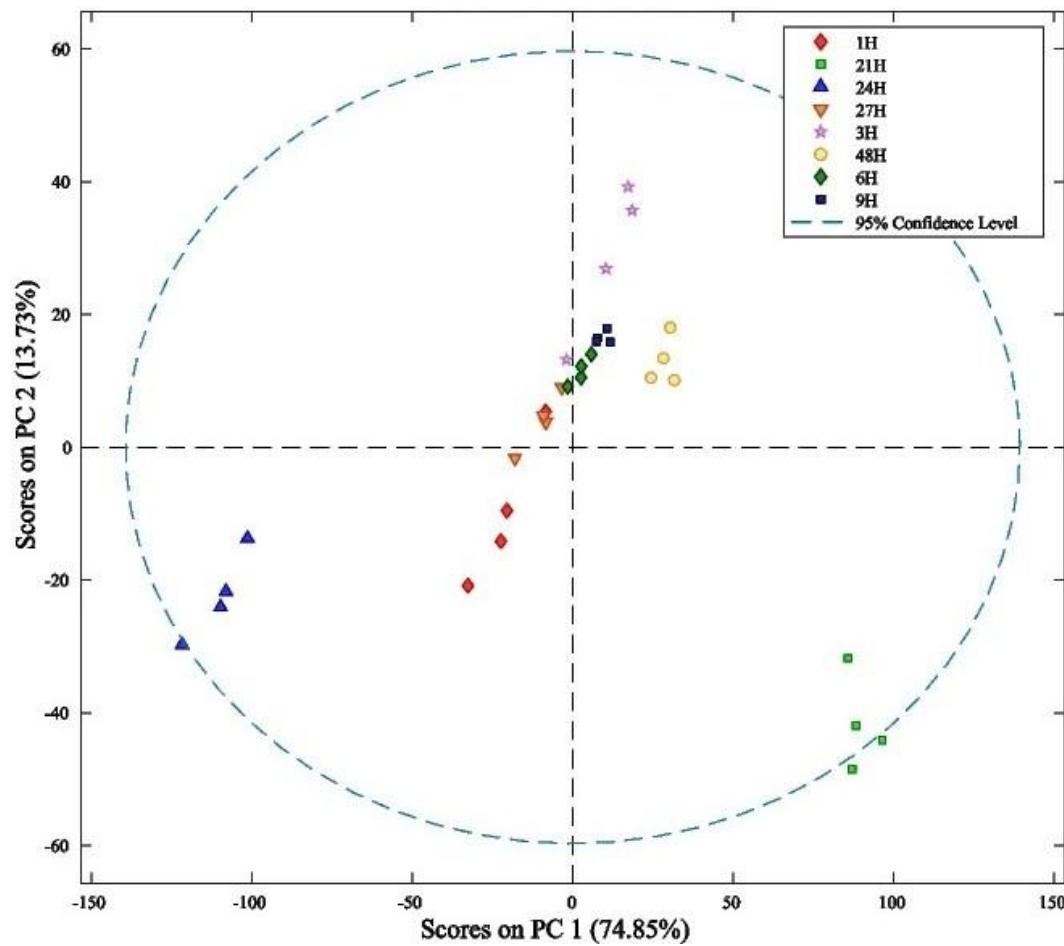
Em geral, aplicações com arranjos de sensores colorimétricos exigem mais de duas ou três componentes principais para capturar mais de 95% das informações de discriminação. Observa-se, contudo, que não houve uma discriminação clara entre as amostras de carnes expostas por 1, 3, 6 e 9 horas, o que também é evidenciado pelo mapa diferencial de cores. Por outro lado, a partir de 21 e 24 horas de exposição, as amostras foram completamente discriminadas, sugerindo que o perfil de emissão de compostos voláteis após 9 horas de armazenamento já é suficiente para gerar uma resposta distinta detectável pelo nariz optoeletrônico.

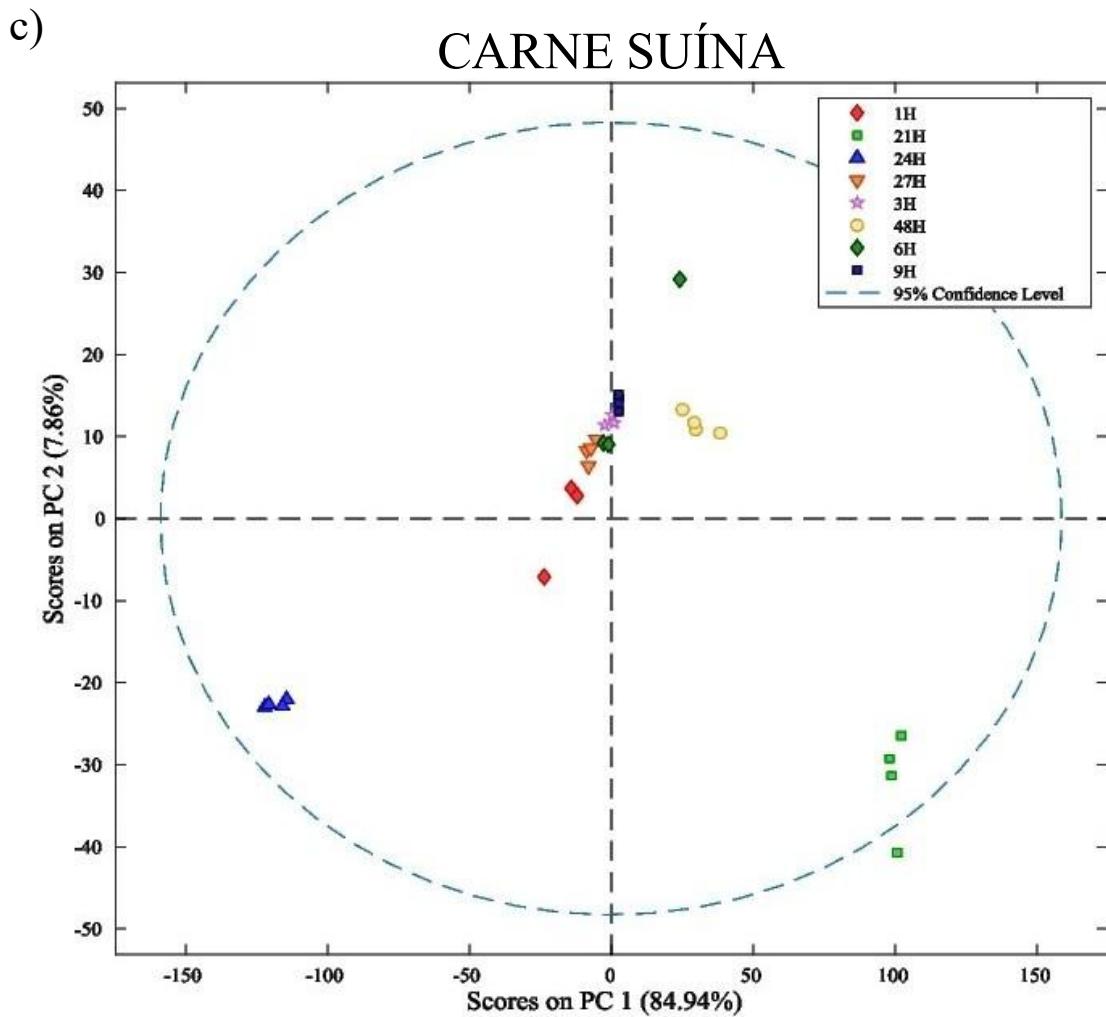
Figura 35 – Gráficos de pontuação PCA mostrando a separação bidimensional com base na resposta do nariz optoeletrônico após 1, 3, 6, 9, 21, 24, 27 e 48h: (a) carne bovina, (b) carne de frango e (c) carne suína.

a) CARNE BOVINA



b) CARNE DE FRANGO





Outra análise exploratória dos dados foi realizada utilizando a HCA (Análise de Agrupamento Hierárquico), empregando distância euclidiana simples com dados centrados na média. Os resultados obtidos confirmaram a capacidade do nariz optoeletrônico à base de amido atuar como método eficaz de classificação.

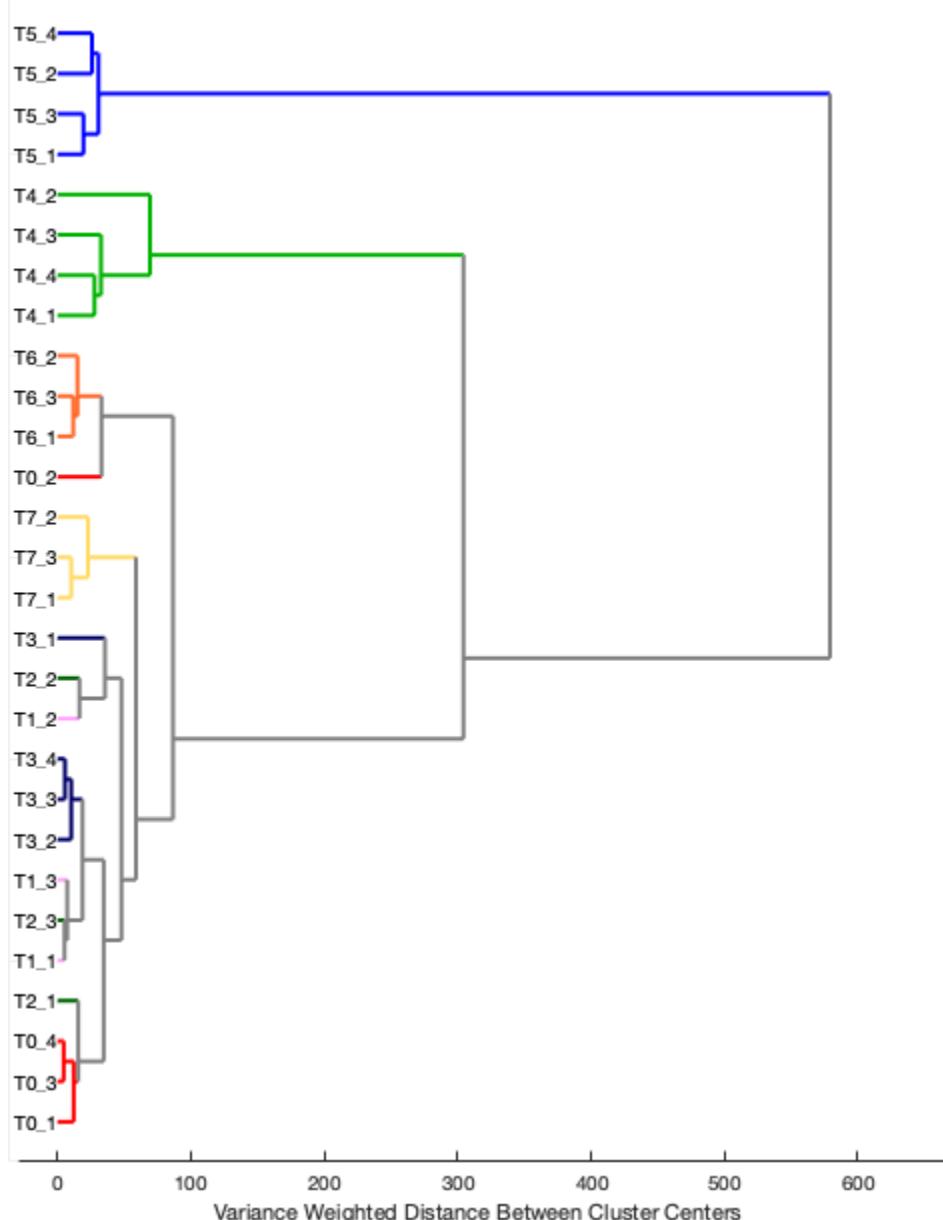
Os dendrogramas apresentados na Figura 36 evidenciaram o agrupamento das amostras conforme o tempo de exposição, formando *clusters* definidos com os perfis de deterioração observados.

Figura 36 – Dendrograma resultante da análise HCA referente aos três produtos alimentícios em relação ao tempo de exposição. (a) carne bovina, (b) carne de frango e (c) carne suína.

a)

CARNE BOVINA

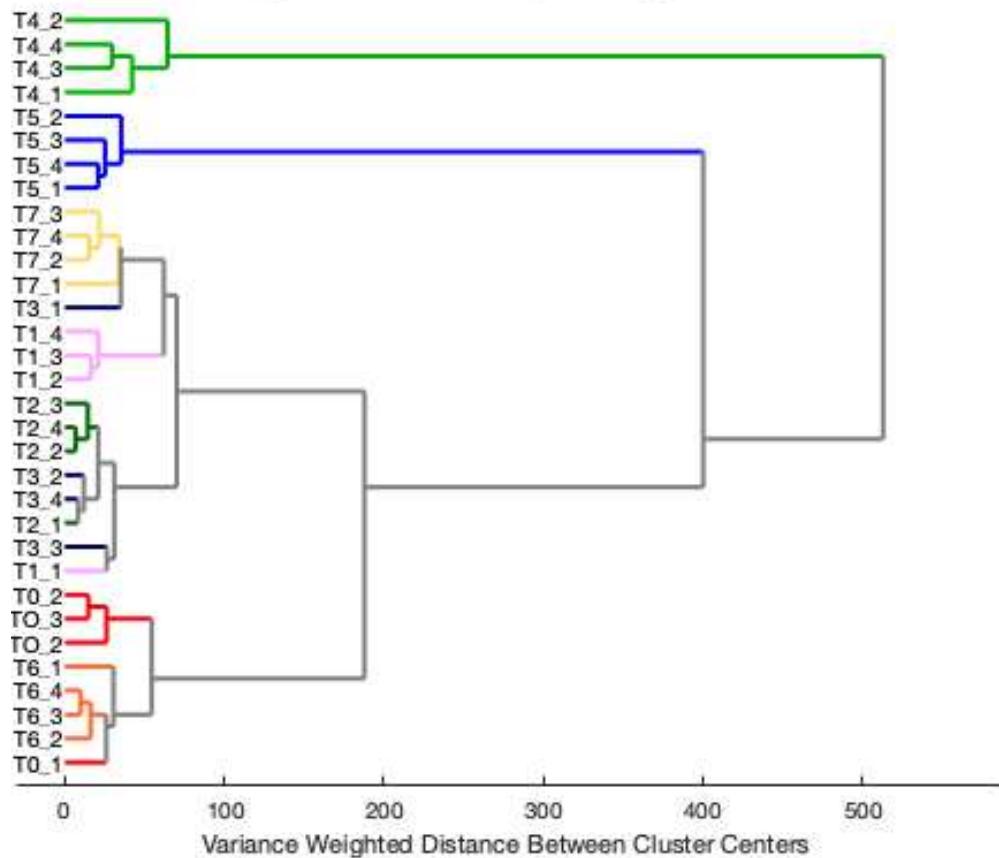
Dendrogram of Data with Preprocessing: Mean Center



b)

CARNE FRANGO

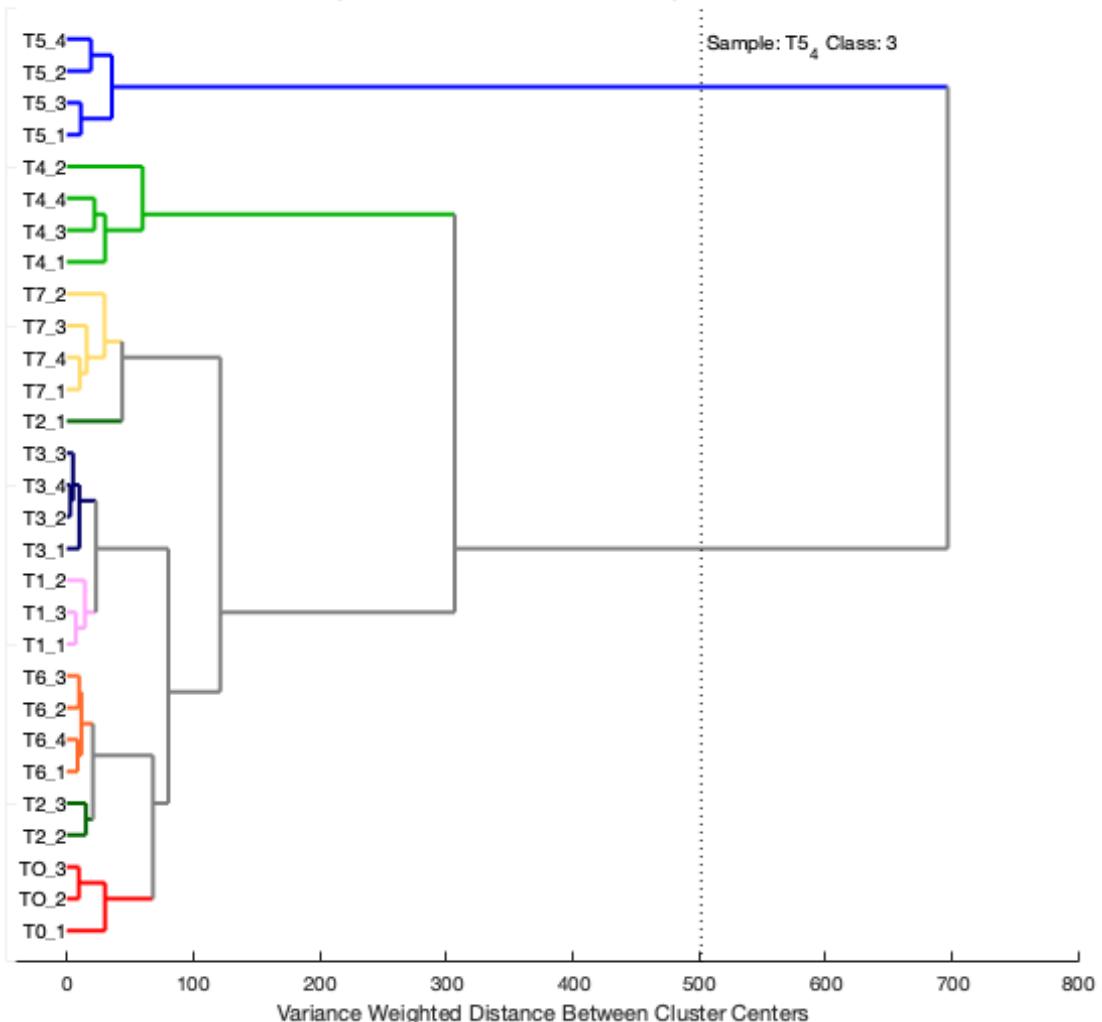
Dendrogram of Data with Preprocessing: Mean Center



c)

CARNE SUINA

Dendrogram of Data with Preprocessing: Mean Center



4.6.4 Estabilidade da cor do substrato de amido utilizado como detector colorimétrico

Como descrito anteriormente, o arranjo colorimétrico foi preparado por meio da incorporação de reagentes colorimétricos em um substrato sólido, permitindo sua imobilização e posterior exposição aos compostos voláteis da amostra. Normalmente, membranas poliméricas ou materiais à base de papel são utilizados como substratos sólidos, nos quais os corantes são aplicados por deposição manual ou técnicas de impressão.

Embora diversas aplicações de narizes optoeletrônicos já tenham sido demonstradas com esses substratos, há uma demanda crescente por materiais verdes, de fácil preparo, que utilizem quantidades mínimas de compostos tóxicos e que sejam compatíveis com embalagens

de alimentos. Além disso, a maioria dos dispositivos optoeletrônicos foram projetados para serem descartáveis, o que aumenta a quantidade de resíduos.

Neste trabalho, avaliou-se a capacidade do filme à base de amido em detectar variações de pH provocadas pela mistura volátil e, posteriormente, recuperar sua cor original, confirmando seu caráter reversível.

O princípio de funcionamento dos indicadores ácido-base está fundamentado no equilíbrio entre o ácido fraco (HA) e sua base conjugada (A^-). Dependendo do pH do meio, uma dessas espécies predomina, determinando a cor observada. Em geral, quando a razão ($[HA]/[A^-]$) é maior ou igual a 10, predomina a coloração da forma ácida ($pH = pK_a - 1$); quando essa razão é menor que 0,1, prevalece a cor da forma básica ($pH = pK_a + 1$). O intervalo entre essas duas situações define a zona de transição, na qual ocorre uma mistura das cores características das duas espécies.

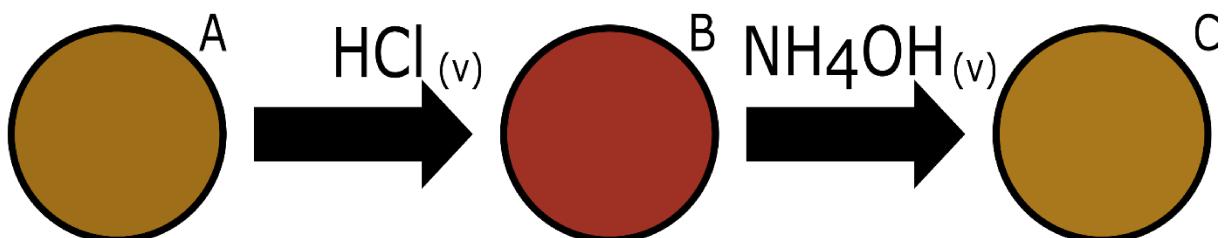
Neste estudo, foram preparados dois filmes contendo os indicadores de pH vermelho de metila ($pK_a = 5,0$) e alaranjado de metila ($pK_a = 3,5$). Os filmes, com formato circular e diâmetro de 10 mm, foram inicialmente preparados na forma ácida (vermelha) do vermelho de metila e na forma básica (laranja) do alaranjado de metila. Cada filme foi então posicionado na tampa de uma placa de Petri, sendo que a base da placa continha uma solução ácida (1 M HCl) ou básica (1 M NH₄OH).

Os filmes foram expostos alternadamente aos vapores ácidos e básicos por 2 minutos, tempo suficiente para a completa mudança de cor. As imagens digitais foram capturadas antes e após cada etapa de exposição, e as intensidades de cor foram analisadas utilizando o modelo de espaço de cores RGB.

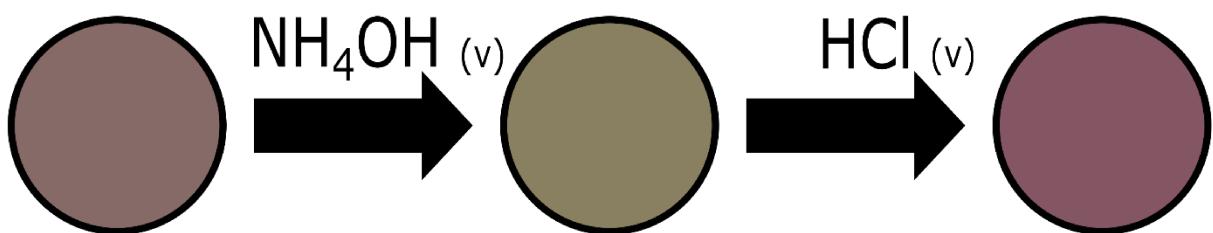
Conforme ilustrado na Figura 37, as informações de cor retornaram aos valores originais após as exposições sucessivas, demonstrando a reversibilidade do processo. Esses resultados indicam que o filme contendo indicador de pH pode ser reutilizado na aplicação proposta, mantendo sua funcionalidade e estando apto para novas análises.

Figura 37 – (A) Imagens representativas de filmes à base de amido contendo alaranjado de metila e vermelho de metila antes, (B) após 2 minutos e (C) após 2 minutos de exposição a vapores ácidos ou básicos.

Alaranjado de metila



Vermelho de metila



4.6.5 Comparação com outros trabalhos

A maioria das publicações que empregam narizes optoeletrônicos na análise de alimentos está voltada para produtos cárneos, uma vez que essas análises têm forte relação com os processos de controle de qualidade. O controle de qualidade desempenha um papel crucial na indústria da carne, pois esses dispositivos são eficientes para monitorar a carne desde a matéria-prima até o produto final, avaliando os compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos ao longo do tempo. Esses instrumentos permitem acompanhar aspectos sensoriais, durabilidade, deterioração e autenticidade do produto (Dymerski; Chmiel; Wardencki, 2011).

A seguir, são apresentados alguns estudos que evidenciam o potencial do conceito de nariz optoeletrônico para monitorar a deterioração de alimentos.

Li e Suslick (2016) desenvolveram um arranjo descartável, aliado a um dispositivo portátil, para avaliação no local e monitoramento do frescor de cinco tipos de alimentos: carne bovina, frango, peixe, porco e camarão. O arranjo de sensores demonstrou excelente sensibilidade a analitos gasosos, especialmente aminas e sulfetos em concentrações de partes por bilhão (ppb). Como resultado, foi possível discriminar os voláteis emitidos, considerando o tipo de carne e o período de armazenamento, comprovado por meio de diversas técnicas quimiométricas, como PCA, HCA e análise SVM.

Em um outro estudo, Chen *et al.* (2017) empregaram um arranjo de sensores colorimétricos em papel, contendo corantes encapsulados em microesferas de resina, e utilizaram um smartphone para capturar as imagens e extrair as informações de cor. O sensor, com formato semelhante a um código de barras, foi projetado para monitorar a qualidade dos alimentos ao longo do tempo, apresentando respostas especialmente às aminas biogênicas e compostos voláteis de enxofre gerados durante o processo de degradação.

Nie *et al.* (2022) desenvolveram um arranjo de sensores para avaliar em tempo real o frescor de produtos cárneos. Observou-se mudança de cor no arranjo colorimétrico após exposição a compostos orgânicos voláteis (VOCs) e com o auxílio de métodos de reconhecimento de padrões, foi possível discernir o frescor da carne em diferentes períodos de armazenamento. Os dados obtidos foram correlacionados ao teor de nitrogênio básico volátil total (TVB-N), um parâmetro tradicionalmente utilizado como referência. O sensor apresentou desempenho satisfatório para a detecção de voláteis provenientes da carne deteriorada, reforçando seu potencial para o monitoramento da qualidade e segurança de produtos cárneos.

Em uma aplicação semelhante, Xu *et al.* (2022) utilizaram um arranjo colorimétrico para avaliar o frescor da carne bovina, empregando quatro modelos qualitativos (KNN, ELM, SVM e RF). O arranjo reagiu aos voláteis característicos liberados durante o armazenamento, gerando impressões digitais colorimétricas distintas, perceptíveis inclusive a olho nu.

A Tabela 9 apresenta um resumo dos trabalhos mencionados.

Tabela 9 – Comparação do nariz optoeletrônico à base de amido proposto com estudos publicados anteriormente empregando abordagens baseadas em arranjo para detecção de carnes.

Substrato	Elementos Sensores	Amostra	Observações	Referência
Matrizes feitas por silicatos organicamente modificados e 2-metoxietanol	20	Carne de porco, bovina, frango, camarão e peixe	Uso de solventes orgânicos para eliminar potenciais contaminantes	Li e Suslick (2016)
Microesferas de resina polimérica	9	Carne de frango	Uso de solventes orgânicos (por exemplo, tolueno)	Chen <i>et al.</i> (2017)
Membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF)	9	Frango cozido	Tamanho da instrumentação	Nie <i>et al.</i> (2022)
Placa de sílica gel	12	Carne bovina	Uso de porfirina	Xu <i>et al.</i> (2022)
Filmes à base de amido	10	Carne bovina, frango e porco	Material biodegradável e reversível	Este trabalho

Fonte: elaborado pela autora.

A título de comparação, o dispositivo desenvolvido nesta pesquisa depende exclusivamente de indicadores de pH, diferentemente do uso predominante de metaloporfirinas observado em outros estudos, o que contribui para a redução da produção de resíduos tóxicos. Além disso, a metodologia proposta emprega filmes reversíveis e biodegradáveis à base de amido, em substituição a membranas poliméricas convencionais, ampliando, assim, o caráter sustentável da abordagem.

4.7 Conclusões

Nesta etapa do trabalho, foi desenvolvido um nariz optoeletrônico à base de amido, caracterizado por ser reversível, biodegradável, de baixo custo e de fácil manuseio, contendo dez diferentes indicadores de pH para monitorar a deterioração de três tipos de carne por meio dos voláteis emitidos ao longo do tempo.

As impressões digitais colorimétricas geradas pelo arranjo de sensores após a exposição aos voláteis de carnes bovina, suína e de frango, mantidas em temperatura ambiente, foram obtidas com sucesso, evidenciando a capacidade discriminatória dos indicadores selecionados.

Os sinais extraídos pelos canais RGB foram utilizados como dados de entrada para métodos de reconhecimento de padrões não supervisionados, como PCA e HCA.

O arranjo de sensores conseguiu detectar alterações na composição volátil entre 9 e 21 horas de exposição, período que coincide com o início do processo de deterioração de alimentos ricos em proteínas.

Por fim, a combinação entre o arranjo de sensores colorimétricos e filmes biodegradáveis à base de amido demonstrou grande potencial para monitorar o frescor de carnes, configurando-se como um candidato promissor para aplicações em transporte, armazenamento e comercialização de produtos cárneos. Além disso, representa uma alternativa prática e de baixo custo a outros métodos tradicionais de inspeção de segurança alimentar.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese de doutorado foram desenvolvidos dois arranjos de sensores colorimétricos aplicando o sistema RGB para o controle de qualidade de óleos essenciais e para o monitoramento de compostos voláteis emitidos pelas carnes.

O primeiro dispositivo consistiu em um PAD (dispositivo analítico em papel) descartável, de baixo custo, fácil manuseio e que requer apenas um pequeno volume de reagente. Além disso, é composto por diferentes tipos de indicadores, podendo ser facilmente adaptado a novos cenários de aplicação, mediante o aumento ou a redução do número de reagentes, conforme o objetivo do estudo. Em síntese, a técnica permitiu a discriminação de diferentes tipos de óleos essenciais e demonstrou que o *opto-nose* proposto apresenta grande potencial para diferenciar amostras adulteradas com fixadores de fragrância, como o acetato de etila, especialmente quando associado a ferramentas quimiométricas.

O segundo dispositivo desenvolvido combina a utilização de um filme à base de amido natural – material reversível, biodegradável e de fácil manuseio – com a incorporação de corantes ácidos e básicos, o uso de ferramentas quimiométricas e a captação das mudanças de coloração por meio de um smartphone. Essa abordagem permitiu monitorar, ao longo do tempo, os compostos voláteis emitidos por três produtos alimentícios. A proposta consiste em expor os narizes optoeletrônicos às amostras, permitindo que, com o avanço do processo de deterioração causado por microrganismos presentes nos alimentos, ocorram mudanças de cor detectáveis, possibilitando o acompanhamento do frescor e da qualidade desses produtos.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Foram identificadas algumas possibilidades de aprimoramento do dispositivo desenvolvido e dos resultados alcançados neste estudo, entre as quais se destacam:

- Realizar o controle de qualidade de alimentos, com vantagens de possibilitar a realização de análises *in-situ*;
- Expandir o uso de narizes optoeletrônicos para diversas aplicações, visando ao desenvolvimento de um dispositivo capaz de realizar análises multiplexadas, com potencial de uso comercial;
- Adaptar os dispositivos para detecção de outros analitos, por meio do estudo e planejamento de novos arranjos colorimétricos, possibilitando a criação de plataformas de baixo custo.

REFERÊNCIAS

- ABPA. Relatório Anual (2024) da Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA).** São Paulo, 2024. 150 p. Disponível em: <https://abpa-br.org/wp-content/uploads/2024/04/ABPA-Relatorio-Anual-2024_capa_frango.pdf>. Acesso em: 07 de maio de 2025.
- AGUIAR, Helena de Fazio et al. Compatibility of cassava starch films as nitric oxide carrier for potential medical device. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 2, 2015. <https://doi.org/10.1002/app.41382>
- AHMAD, Rabia Shabir; Imran, Ali; Hussain, Muhammad Bilal. Nutritional composition of meat. **Meat science and nutrition**, v. 61, n. 10.5772, p. 61-75, 2018. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77045>
- ALAMPRESE, Cristina et al. Detecção de adulteração de carne picada com carne de peru por espectroscopia UV-vis, NIR e MIR. **LWT-Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 53, n. 1, p. 225-232, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.01.027>
- ARSHAK, Khalil et al. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. **Sensor review**, v. 24, n. 2, p. 181-198, 2004. <https://doi.org/10.1108/02602280410525977>
- ASKIM, Jon R. et al. An optoelectronic nose for identification of explosives. **Chemical Science**, v. 7, n. 1, p. 199-206, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5SC02632F>
- ASKIM, Jon R.; MAHMOUDI, Morteza; SUSLICK, Kenneth S. Optical sensor arrays for chemical sensing: the optoelectronic nose. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 22, p. 8649-8682, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3CS60179J>
- BAKKALI, Fadil et al. Biological effects of essential oils—a review. **Food and chemical toxicology**, v. 46, n. 2, p. 446-475, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.09.106>
- BAKRY, Amr M. et al. Microencapsulation of oils: A comprehensive review of benefits, techniques, and applications. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 15, n. 1, p. 143-182, 2016. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12179>
- BANERJEE, Runu et al. A review on combined odor and taste sensor systems. **Journal of Food Engineering**, v. 190, p. 10-21, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.06.001>
- BASAVEGOWDA, Nagaraj; BAEK, Kwang-Hyun. Synergistic antioxidant and antibacterial advantages of essential oils for food packaging applications. **Biomolecules**, v. 11, n. 9, p. 1267, 2021.

<https://doi.org/10.3390/biom11091267>

BHADURY, Debarati et al. Detection of volatiles from raw beef meat from different packaging systems using solid-phase microextraction GC–accurate mass spectrometry. **Foods**, v. 10, n. 9, p. 2018, 2021.
<https://doi.org/10.3390/foods10092018>

BURT, Sara. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. **International journal of food microbiology**, v. 94, n. 3, p. 223-253, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2004.03.022>

BIGDELI, Arafeh et al. Nanoparticle-based optical sensor arrays. **Nanoscale**, v. 9, n. 43, p. 16546-16563, 2017.
<https://doi.org/10.1039/C7NR05606A>

BIZZO, Humberto R.; HOVELL, Ana Maria C.; Rezende, Claudia M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química nova**, v. 32, p. 588-594, 2009.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300005>

BLEICHER, Julian; EBNER, Elmar E.; BAK, Kathrine H. Formation and analysis of volatile and odor compounds in meat—A review. **Molecules**, v. 27, n. 19, p. 6703, 2022.
<https://doi.org/10.3390/molecules27196703>

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 725, de 1º de julho de 2022**. Dispõe sobre os requisitos para o uso de aromatizantes em alimentos. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 1 de julho de 2022. Disponível em:
<<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-rdc-n-725-de-1-de-julho-de-2022-412355432>>. Acesso em: 30 de abril de 2025.

BRINHOLI, F. F.; CORREA, G. C. C. **Produção e Controle De Qualidade Dos Óleos Essenciais**. In: Anais da III Mostra de Trabalhos de Conclusão de Curso Biomedicina e Farmácia, 3º edição, Londrina, 2024.
<https://eventos.pgsscogna.com.br/anais/trabalho/18679>

BUCK, Linda B.; BARGMANN, Cori. Smell and taste: The chemical senses. **Principles of neural science**, v. 4, p. 625-647, 2000.

BUSHDID, Caroline et al. Humans can discriminate more than 1 trillion olfactory stimuli. **Science**, v. 343, n. 6177, p. 1370-1372, 2014.
<https://doi.org/10.1126/science.1249168>

CALABRETTA, Maria Maddalena et al. Precision medicine, bioanalytics and nanomaterials: toward a new generation of personalized portable diagnostics. **Analyst**, v. 145, n. 8, p. 2841-2853, 2020.
<https://doi.org/10.1039/C9AN02041A>

CARDOSO, Djefry Edmilson Barbosa Fernandes. **Aplicação de imagem digital ao Controlo da Qualidade**. Dissertação de Mestrado em Química apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. 2014.

CAPITÁN-VALLVEY, Luis Fermín et al. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. **Analytica Chimica Acta**, v. 899, p. 23-56, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.009>

CAREY, James R. et al. Rapid identification of bacteria with a disposable colorimetric sensing array. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 19, p. 7571-7576, 2011. <https://doi.org/10.1021/ja201634d>

CHARLES, Albert L. et al. Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 53, n. 7, p. 2717-2725, 2005. <https://doi.org/10.1021/jf048376>

CHEN, Yu et al. Low-cost smart phone diagnostics for food using paper-based colorimetric sensor arrays. **Food Control**, v. 82, p. 227-232, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.07.003>

COELHO, Raquel; BRITO, Jordânia. Características microbiológicas da carne de frango: uma revisão narrativa. **Brazilian Journal of Development**, 2021. <http://memoria.ifrn.edu.br/handle/1044/2263>

CONRADO, Josiele A. M. et al. Chemical QR code: a simple and disposable paper-based optoelectronic nose for the identification of olive oil odor. **Food Chemistry**, v. 350, p. 129243, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129243>

CORRADINI, Elisângela et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v. 15, p. 268-273, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000400011>

CORREIA, Paulo RM; FERREIRA, Márcia. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, p. 481-487, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200042>

COTTON, F. A. Lewis acid–base concepts in coordination chemistry. **Chemical Reviews**, v. 64, n. 4, p. 593–600, 1964. <https://doi.org/10.1021/cr60225a001>.

DIAS, Bárbara C.; BATISTA, Alex D.; PETRUCI, João Flávio da S. μOPTO: A microfluidic paper-based optoelectronic tongue as presumptive tests for the discrimination of alkaloid drugs for forensic purposes. **Analytica Chimica Acta**, v. 1187, p. 339141, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339141>

DIEHL, Katharine L.; ANSLYN, Eric V. Array sensing using optical methods for detection of chemical and biological hazards. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 22, p. 8596-8611, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3CS60136F>

DO, Thi Kieu Tiên et al. Authenticity of essential oils. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 66, p. 146-157, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.007>

ESCUDEROS, María E. et al. Edible and non-edible olive oils discrimination by the application of a sensory olfactory system based on tin dioxide sensors. **Food chemistry**, v. 136, n. 3-4, p. 1154-1159, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.051>

FALLEH, Hanen et al. Essential oils: A promising eco-friendly food preservative. **Food Chemistry**, v. 330, p. 127268, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127268>

FERREIRA, Marcia Miguel Castro. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Editora da UNICAMP, 2015.
<https://doi.org/10.7476/9788526814714>

FIRESTEIN, Stuart. How the olfactory system makes sense of scents. **Nature**, v. 413, n. 6852, p. 211-218, 2001.
<https://doi.org/10.1038/35093026>

FRANCO, B. D. G. M. Landgraf, M. **Microbiologia dos Alimentos**. Editora Atheneu, São Paulo, 1996.

FRANK, Damian et al. Volatile and non-volatile metabolite changes in 140-day stored vacuum packaged chilled beef and potential shelf life markers. **Meat Science**, v. 161, p. 108016, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2019.108016>

GAILLARD, I.; ROUQUIER, S.; GIORGI, D. Olfactory receptors. **Cellular and Molecular Life Sciences CMS**, v. 61, p. 456-469, 2004.
<https://doi.org/10.1007/s00018-003-3273-7>

GAUTAM, Nandini; MANTHA, Anil K.; MITTAL, Sunil. Essential oils and their constituents as anticancer agents: a mechanistic view. **BioMed research international**, v. 2014, n. 1, p. 154106, 2014.
<https://doi.org/10.1155/2014/154106>

GUILBOT, A.; Mercier, C. Starch. In: Aspinall, G. O. (Ed.). **The Polysaccharides**. Orlando: Academic, 1985. v.3, p. 209-282.

GRAY, J. I. et al. Role of nitrite in cured meat flavor: a review. **Journal of Food Protection**, v. 44, n. 4, p. 302-313, 1981.
<https://doi.org/10.4315/0362-028X-44.4.302>

IBRAHEEM, Noor A. et al. Understanding color models: a review. **ARPN Journal of science and technology**, v. 2, n. 3, p. 265-275, 2012.

International Organization for Standardization. ISO 9235:2021. Aromatic natural raw materials - vocabulary, 2021. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/78908.html>>. Acesso em: 28 de abril de 2025.

INSAUSTI, K. et al. Volatile compounds of raw beef from 5 local Spanish cattle breeds stored under modified atmosphere. **Journal of food science**, v. 67, n. 4, p. 1580-1589, 2002. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb10325.x>

JANZEN, Michael C. et al. Colorimetric sensor arrays for volatile organic compounds. **Analytical chemistry**, v. 78, n. 11, p. 3591-3600, 2006. <https://doi.org/10.1021/ac052111s>

JESUS, Sidnei Batista de et al. Aromaterapia: os efeitos terapêuticos dos óleos essenciais especialmente na atenuação da ansiedade, estresse e depressão. **Revista Tópicos**, v. 2, n. 15, p. 1-16, 2024. <https://10.5281/zenodo.14202027>

KANGAS, Michael J. et al. Colorimetric sensor arrays for the detection and identification of chemical weapons and explosives. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 47, n. 2, p. 138-153, 2017. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1233805>

KEETON, T.; Eddy, S. **Chemical and physical characteristics of meat.** In: Jensen, W.K.; Devine, C.; Dikeman, M. (ed.). Encyclopedia of meat science. London: Academic Press, p.210-218. 2004 <https://doi.org/10.1016/B0-12-464970-X/00118-5>

KILGANNON, Ashleigh K. et al. Temperature-time combination effects on aged beef volatile profiles and their relationship to sensory attributes. **Meat Science**, v. 168, p. 108193, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2020.108193>

KIM, Su-Yeon; KANG, Bo-Sik. A colorimetric sensor array-based classification of coffees. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 275, p. 277-283, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.058>

KMENTOVÁ, Iveta et al. Assessing basic separatory technique skills in an organic experiment based on an incomplete haloform reaction. **Journal of Chemical Education**, v. 97, n. 4, p. 1139-1144, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b01015>

KOSOWSKA, Monika; AMAJCHER, Małgorzata; FORTUNA, Teresa. Volatile compounds in meat and meat products. **Food Science and Technology**, v. 37, p. 1-7, 2017. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.08416>

KRESS-ROGERS, Erika. **Handbook of biosensors and electronic noses: medicine, food, and the environment.** CRC Press, 2024. <https://doi.org/10.1201/9781003575177>

LAGASSE, Maria K. et al. Colorimetric sensor arrays: Interplay of geometry, substrate and immobilization. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 197, p. 116-122, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.102>

LEE, Dongheon et al. Effect of different aging methods on the formation of aroma volatiles in beef strip loins. **Foods**, v. 10, n. 1, p. 146, 2021.

<https://doi.org/10.3390/foods10010146>

LI, Dongyang et al. Colorimetric sensor array with unmodified noble metal nanoparticles for naked-eye detection of proteins and bacteria. **Analyst**, v. 140, n. 22, p. 7672-7677, 2015.

<https://doi.org/10.1039/C5AN01267H>

LI, Zheng; SUSLICK, Kenneth S. Portable optoelectronic nose for monitoring meat freshness. **AcS Sensors**, v. 1, n. 11, p. 1330-1335, 2016.

<https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00492>

LIM, Sung H. et al. A colorimetric sensor array for detection and identification of sugars. **Organic letters**, v. 10, n. 20, p. 4405, 2008.

<https://doi.org/10.1021/ol801459k>

LIM, Sung H. et al. An optoelectronic nose for the detection of toxic gases. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 7, p. 562-567, 2009.

<https://doi.org/10.1038/nchem.360>

LIM, Sung H. et al. Rapid diagnosis of tuberculosis from analysis of urine volatile organic compounds. **ACs sensors**, v. 1, n. 7, p. 852-856, 2016.

<https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00309>

LIU, Bin; ZHUANG, Jinyin; Wei, Gang. Recent advances in the design of colorimetric sensors for environmental monitoring. **Environmental Science: Nano**, v. 7, n. 8, p. 2195-2213, 2020.

<https://doi.org/10.1039/D0EN00449A>

LIU, Dagang et al. Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro-to nanometer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, n. 1, p. 117-124, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.035>

LI, Zheng; ASKIM, Jon R.; SUSLICK, Kenneth S. The optoelectronic nose: colorimetric and fluorometric sensor arrays. **Chemical reviews**, v. 119, n. 1, p. 231-292, 2018.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00226>

LI, Zheng; SUSLICK, Kenneth S. A hand-held optoelectronic nose for the identification of liquors. **ACs sensors**, v. 3, n. 1, p. 121-127, 2018.

<https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00709>

LONSDALE, Claire L. et al. The use of colorimetric sensor arrays to discriminate between pathogenic bacteria. **PLoS One**, v. 8, n. 5, p. e62726, 2013.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0062726>

LUIZ, A.H.M. Efeito da composição química básica e ingredientes nas características físico-químicas de mortadela de frango. Dissertação de Mestrado. UFSC - Santa Catarina. Florianópolis. 2015.

MASSART, D. L. et al. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A**. Amsterdã: Elsevier Science, v. 20, 1998.
<https://doi.org/10.1021/ci980427d>

MARTINEZ, Andres W. et al. Simple telemedicine for developing regions: camera phones and paper-based microfluidic devices for real-time, off-site diagnosis. **Analytical chemistry**, v. 80, n. 10, p. 3699-3707, 2008.
<https://doi.org/10.1021/ac800112r>

MASSEY, William J. et al. Metaorganismal choline metabolism shapes olfactory perception. **Journal of Biological Chemistry**, v. 299, n. 11, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.jbc.2023.105299>

MAZZONE, Peter J. et al. Exhaled breath analysis with a colorimetric sensor array for the identification and characterization of lung cancer. **Journal of Thoracic Oncology**, v. 7, n. 1, p. 137-142, 2012.
<https://doi.org/10.1097/JTO.0b013e318233d80f>

MEDINA, Sonia et al. Food fingerprints—A valuable tool to monitor food authenticity and safety. **Food Chemistry**, v. 278, p. 144-162, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.046>

MILLER, Rhonda K. The eating quality of meat: V Sensory evaluation of meat. In: Lawrie's meat science. **Woodhead Publishing**, p. 509-548, 2023.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85408-5.00020-0>

MITU, Simona; BAIRD, Michael C. Carboxylic acids as Lewis bases: structures and properties of strongly acidic carboxylic acid adducts of B(C₆F₅)₃. **Organometallics**, v. 25, n. 20, p. 4888-4896, 2006.
<https://doi.org/10.1021/om060539s>.

MOLFETTA, Mariagrazia et al. Protein sources alternative to meat: state of the art and involvement of fermentation. **Foods**, v. 11, n. 14, p. 2065, 2022.
<https://doi.org/10.3390/foods11142065>

MUSTO, Christopher J.; SUSLICK, Kenneth S. Differential sensing of sugars by colorimetric arrays. **Current opinion in chemical biology**, v. 14, n. 6, p. 758-766, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2010.07.006>

NIE, Wengui et al. A novel colorimetric sensor array for real-time and on-site monitoring of meat freshness. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 414, n. 20, p. 6017-6027, 2022.
<https://doi.org/10.1007/s00216-022-04176-3>

NIETO, Gema. Biological activities of three essential oils of the Lamiaceae family. **Medicines**, v. 4, n. 3, p. 63, 2017.
<https://doi.org/10.3390/medicines4030063>

PACZKOWSKI, Ingrid Maliszewski; CAMPO, Leandra Franciscato. Solvatocromismo e as escalas empíricas de polaridade do solvente: uma revisão. **Química Nova**, v. 46, p. 998-1004, 2023.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20230080>

PEARCE, T. C. Computational parallels between the biological olfactory pathway and its analogue 'The Electronic Nose': Part II. Sensor-based machine olfaction. **Biosystems**, v. 41, n. 2, p. 69-90, 1997.

[https://doi.org/10.1016/S0303-2647\(96\)01660-7](https://doi.org/10.1016/S0303-2647(96)01660-7)

PERSAUD, Krishna; Dodd, George. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. **Nature**, v. 299, n. 5881, p. 352-355, 1982.

<https://doi.org/10.1038/299352a0>

PETERS, Kelley L. et al. Simultaneous colorimetric detection of improvised explosive compounds using microfluidic paper-based analytical devices (μPADs). **Analytical methods**, v. 7, n. 1, p. 63-70, 2015.

<https://doi.org/10.1039/C4AY01677G>

RAI, Mahendra et al. Synergistic antimicrobial potential of essential oils in combination with nanoparticles: Emerging trends and future perspectives. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 519, n. 1-2, p. 67-78, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.01.013>

RAKOW, Neal A.; Suslick, Kenneth S. A colorimetric sensor array for odour visualization. **Nature**, v. 406, n. 6797, p. 710-713, 2000.

<https://doi.org/10.1038/35021028>

RANKIN, Jacqueline M. et al. Solvatochromic sensor array for the identification of common organic solvents. **Analyst**, v. 140, n. 8, p. 2613-2617, 2015.

<https://doi.org/10.1039/C4AN02253J>

REICHARDT, Christian. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319-2358, 1994.

<https://doi.org/10.1021/cr00032a005>

RÖCK, Frank; BARSAN, Nicolae; WEIMAR, Udo. Electronic nose: current status and future trends. **Chemical reviews**, v. 108, n. 2, p. 705-725, 2008.

<https://doi.org/10.1021/cr068121q>

ROVEDA, Antonio Carlos et al. Light-triggered and cysteine-mediated nitric oxide release from a biodegradable starch-based film. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 41, p. 7232-7242, 2014.

<https://doi.org/10.1039/C4TB00996G>

ROVEDA JR, Antonio Carlos et al. Transparent, flexible, and eco-friendly starch-based films for reversible optoelectronic noses for food spoilage monitoring in smart packaging.

Microchimica Acta, v. 191, n. 6, p. 354, 2024.

<https://doi.org/10.1007/s00604-024-06426-w>

SALAS-MELLADO, Myriam; CALVIMONTES, Carmelita Limpas; SILVA, Christiane Silveira da. **Deterioração microbiológica da carne resfriada e embalada a vácuo.** VIII Salão de Iniciação Científica - 1996 (1456). Livro de resumos. Porto Alegre/RS: UFRGS/PROPESQ, 1996. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/111168>>.

SALLES, Maiara O. et al. Explosive colorimetric discrimination using a smartphone, paper device and chemometrical approach. **Analytical Methods**, v. 6, n. 7, p. 2047-2052, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3AY41727A>

SANTOS, José Pedro; LOZANO, Jesús; Aleixandre, Manuel. **Electronic noses applications in beer technology.** Brewing Technology, v. 177, 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68822>

SARAIWA, Cristina et al. Implementation of multivariate techniques for the selection of volatile compounds as indicators of sensory quality of raw beef. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, p. 3887-3898, 2015. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1447-y>

SCHRIJIPSEMA, Jan; SILVA, Sônia Maria da; DAGNINO, Denise. Differential NMR and chromatography for the detection and analysis of adulteration of vetiver essential oils. **Talanta**, v. 237, p. 122928, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122928>

SHAHIDI, F. Flavor of meat and meat products—an overview. **Flavor of meat and meat products**, p. 1-3, 1994. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2177-8_1

SHARMA, Anju et al. Sense of smell: structural, functional, mechanistic advancements and challenges in human olfactory research. **Current neuropharmacology**, v. 17, n. 9, p. 891-911, 2019. <http://dx.doi.org/10.2174/1570159X17666181206095626>

SHARMA, Shubham et al. Essential oils as additives in active food packaging. **Food Chemistry**, v. 343, p. 128403, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128403>

SHARMEEN, Jugreet B. et al. Essential oils as natural sources of fragrance compounds for cosmetics and cosmeceuticals. **Molecules**, v. 26, n. 3, p. 666, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26030666>

SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. **Farmacognosia da Planta ao medicamento**. 6^a Edição. Porto Alegre: UFRGS Editora, 1999.

SOUZA, Damião P. et al. Essential oils: Chemistry and pharmacological activities. **Biomolecules**, v. 13, n. 7, p. 1144, 2023. <https://doi.org/10.3390/biom13071144>

STREHLE, Katrin R. et al. Quality control of commercially available essential oils by means of Raman spectroscopy. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 19, p. 7020-7026, 2006.

<https://doi.org/10.1021/jf061258x>

SUSLICK, Kenneth S. An optoelectronic nose: “seeing” smells by means of colorimetric sensor arrays. **MRS bulletin**, v. 29, n. 10, p. 720-725, 2004.

<https://doi.org/10.1557/mrs2004.209>

TALAMINI, Dirceu João Duarte; SCHEUERMANN, G. N.; MARTINS, F. M. **O mercado mundial de carnes e a avicultura brasileira**. 2024. Disponível em: <<https://final10416-O-mercado-mundial-de-carnes-e-a-avicultura-brasileira.pdf>>. Acesso em: 07 de maio de 2025.

TARHAN, İsmail et al. Rapid determination of adulteration of clove essential oil with benzyl alcohol and ethyl acetate: Towards quality control analysis by FTIR with chemometrics.

Vibrational Spectroscopy, v. 118, p. 103339, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2022.103339>

TROMELIN, Anne. Odour perception: A review of an intricate signalling pathway. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 31, n. 2, p. 107-119, 2016.

<https://doi.org/10.1002/ffj.3295>

VALE, T. Gurgel do et al. Central effects of citral, myrcene and limonene, constituents of essential oil chemotypes from *Lippia alba* (Mill.) NE Brown. **Phytomedicine**, v. 9, n. 8, p. 709-714, 2002.

<https://doi.org/10.1078/094471102321621304>

VIEIRA-BROCK, Paula L.; VAUGHAN, Brent M.; VOLLMER, David L. Comparison of antimicrobial activities of natural essential oils and synthetic fragrances against selected environmental pathogens. **Biochimie open**, v. 5, p. 8-13, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.biopen.2017.06.002>

WANG, Feiyang et al. A smartphone readable colorimetric sensing platform for rapid multiple protein detection. **Analyst**, v. 142, n. 17, p. 3177-3182, 2017.

<https://doi.org/10.1039/C7AN00990A>

WANG, Shouyin et al. HPLC-MS/MS method for the simultaneous determination of lysine-derived markers for protein carbonylation in meat. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 122, p. 105459, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105459>

WILSON, Alphus D.; BAIETTO, Manuela. Applications and advances in electronic-nose technologies. **Sensors**, v. 9, n. 7, p. 5099-5148, 2009.

<https://doi.org/10.3390/s90705099>

WOJNOWSKI, Wojciech et al. Portable electronic nose based on electrochemical sensors for food quality assessment. **Sensors**, v. 17, n. 12, p. 2715, 2017.

<https://doi.org/10.3390/s17122715>

XIAO-WEI, Huang et al. Colorimetric sensor arrays based on chemo-responsive dyes for food odor visualization. **Trends in Food Science & Technology**, v. 81, p. 90-107, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.001>

XU, Weidong et al. Olfactory visualization sensor system based on colorimetric sensor array and chemometric methods for high precision assessing beef freshness. **Meat science**, v. 194, p. 108950, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2022.108950>

YANG, Huda et al. Advanced analytical techniques for authenticity identification and quality evaluation in Essential oils: A review. **Food Chemistry**, v. 451, p. 139340, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139340>

ZHANG, Chen; SUSLICK, Kenneth S. Colorimetric sensor array for soft drink analysis. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 2, p. 237-242, 2007. <https://doi.org/10.1021/jf0624695>

ZHANG, Yinan et al. Identification of pathogenic fungi with an optoelectronic nose. **Analyst**, v. 139, n. 8, p. 1922-1928, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3AN02112B>

ZHONG, Xianhua et al. Rapid and ultrasensitive detection of biogenic amines with colorimetric sensor array. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 274, p. 464-471, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.129>