

Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 2: Aplicações em Sensores

E. S. Medeiros^{1*}, J. E. Oliveira¹, N. Consolin-Filho², L. G. Paterno³, L. H. C. Mattoso⁴

¹Universidade Federal da Paraíba, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais
Cidade Universitária, 58.051-900, João Pessoa- PB.

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus de Campo Mourão
BR 369, km 0,5, Caixa Postal 271, CEP 87301-006, Campo Mourão - PR.

³Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro
CP 04478, CEP 70910-000, Asa Norte, Brasília - DF.

⁴Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação
Rua XV de Novembro, 1452 – Centro, 13.560 – 970 São Carlos– SP

(Recebido em 01/12/2012; aceito em 02/12/2012)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Os polímeros condutores são polímeros contendo ligações conjugadas em suas cadeias que se tornam condutores através de processos de dopagem. A grande gama de polímeros e a possibilidade do controle de suas propriedades em escala molecular têm tornado tais materiais extremamente atrativos em inúmeras aplicações. Aqui revisaremos os princípios básicos do funcionamento dos sensores e como os polímeros condutores podem ser usados para aumentar e melhorar a sua detecção e/ou seletividade. Na terceira e última etapa cobriremos o uso de polímeros condutores em biossensores.

Palavras-chave: Sensores; polímeros condutores; nanotecnologia; aplicações.

Abstract:

Conducting polymers are polymers containing conjugated bonds in their backbones that can become conductive through several doping processes. A wide range of polymers and the possibility of controlling their properties at the molecular scale have made such materials extremely attractive in numerous applications. Here we review the basic principles of sensors and how conductive polymers can be used to enhance sensor detection limit and/or selectivity. In the third and final part, we will review the use of conducting polymers in biosensors.

Keywords: Sensors; conjugated polymers; nanotechnology; applications.

1. Polímeros Condutores e Sensores

1.1. Introdução

Desde o aparecimento dos polímeros condutores, ou mais geralmente polímeros conjugados, como uma nova classe de materiais de engenharia, uma vasta gama de aplicações tem surgido nas mais diversas áreas do conhecimento. Todavia, o uso dos polímeros conjugados em sensores é uma das aplicações que mais cresceu nos últimos anos [1-4]. Esse crescimento está relacionado com a possibilidade do uso de suas propriedades elétricas, eletroquímicas e óticas para converter informações físicas e químicas, tal como concentração, atividade e pressão parcial num sinal analiticamente mensurável [5].

Os sensores usando polímeros conjugados podem ser ferramentas de baixo custo na qualificação ou quantificação de um grande número de substâncias químicas e biológicas em aplicações que variam desde o controle da qualidade de alimentos e bebidas em indústrias farmacêuticas, ao diagnóstico clínico e detecção de armas químicas e biológicas [6]. Além disso, estes sensores podem diminuir custos e o tempo em relação à maioria dos métodos convencionais usados para as finalidades acima mencionadas e, em muitas circunstâncias, podem ajudar nos métodos tradicionais de controle de qualidade, fornecendo segurança para aplicações onde há manipulação de substâncias perigosas [4].

Os sensores de polímeros conjugados são compreendidos geralmente de um transdutor e de um material polimérico sensório que interage com o ambiente mudando suas propriedades (geralmente elétricas e óticas) durante esta

*Email: eliton@ct.ufpb.br (E. S. Medeiros)

interação. Essa mudança é detectada por um sistema que a transforma numa resposta que poderá fornecer informações qualitativas e/ou quantitativas sobre o analito em estudo [7].

As principais vantagens dos polímeros conjugados como materiais sensíveis são: (a) há diversos tipos de polímeros conjugados que podem ser usados; (b) são materiais de custo relativamente baixo e as técnicas usadas para obtenção do sinal elétrico são comparativamente mais baratas; (c) polímeros com reconhecimento molecular podem ser usados para produzir sensores altamente específicos e sensíveis; (d) esses sensores realizam análises relativamente rápidas, (e) suas propriedades podem ser combinadas controlando-se a formação da camada sensível de modo a ter uma ampla faixa de resposta para os mais diversificados analitos, e (f) espécies biológicas podem ser imobilizadas produzindo biossensores [1,2,6,8].

A primeira parte desta revisão abordou os princípios da ciência e engenharia de materiais poliméricos conjugados [9]. Nesta segunda parte da revisão serão dadas algumas explicações do uso de polímeros conjugados como materiais sensíveis para detectar materiais químicos e biológicos em meios líquidos ou gasosos.

1.2. Princípio Geral de Sensores Químicos

Em geral, um sensor químico é um dispositivo que transforma uma informação química num sinal analiticamente mensurável [3]. Essa informação química pode se originar de uma reação química que ocorre entre o analito e a camada sensível ou de uma propriedade física do sistema investigado e, geralmente, pode variar com a concentração de um ou mais componentes específicos da amostra permitindo análises tanto de caráter qualitativo quanto quantitativo. A geração do sinal ocorre quando as moléculas do analito

interagem com a camada sensível por meio de processos físicos e químicos promovendo mudanças, geralmente nas propriedades elétricas ou óticas, que são detectadas por um transdutor apropriado e convertidas em um sinal elétrico de saída [10-12]. Este sinal obtido é processado usando-se métodos de reconhecimento de padrões e dados analíticos são exibidos, por exemplo, num computador pessoal. A Figura 1 ilustra esquematicamente o princípio geral de um sensor químico.

Um sensor químico ideal deve possuir velocidade, reversibilidade, sensibilidade, seletividade, estabilidade e ser robusto; além disso, não deve ser sensível às mudanças de temperatura e às interferências de vários tipos [6]. Entretanto, como na prática nem sempre é possível satisfazer a todos esses requisitos, quando a seletividade do polímero por si só for baixa, pode-se aumentar a seletividade através de sua funcionalização com moléculas que possuam interações específicas com o analito de interesse, através da imobilização de diversas espécies ativas, ou pela inclusão de dopantes apropriados. Estas abordagens não somente podem aumentar a seletividade do sensor, mas também podem melhorar o sinal de medida [11,13].

Em vez de usar sensores altamente seletivos, especialmente naqueles casos onde um meio complexo é analisado, ultimamente o desenvolvimento de sensores não específicos ou de seletividade baixa, especialmente aqueles baseados na sensibilidade cruzada, análise de multicomponentes e seletividade global têm ganhado mais atenção. Além disso, os métodos de processamento de sinais baseados em inteligência artificial e de reconhecimento de padrões tais como redes neurais artificiais (ANN) e estatística multivariada têm contribuído enormemente para a ciência e tecnologia de sensores [14-16].

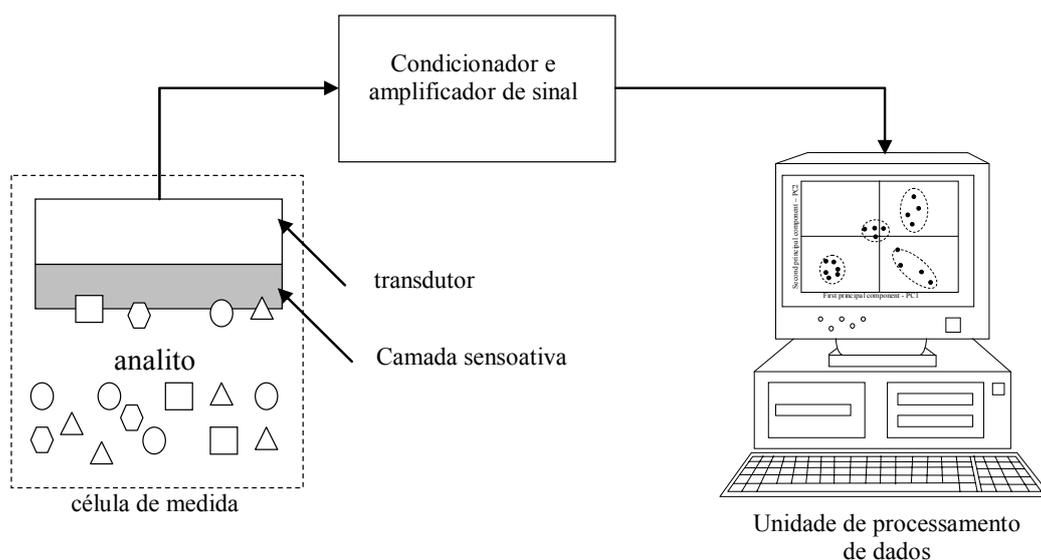


Figura 1. Representação esquemática do princípio geral de um sensor químico.

1.3. Classificação dos Sensores

A classificação dos sensores não é uma tarefa simples, uma vez que uma variedade de materiais e de métodos sensoativos é usada em sua fabricação. Entretanto, há diversas maneiras pelas quais os sensores podem ser classificados:

- (a) De acordo com a natureza do analito ou da quantidade a ser medida em sensores de pH, de umidade, de líquido, de gás;
- (b) Da natureza da espécie sensoativa: sensores químicos e biológicos;
- (c) Propriedade medida: resistividade, capacitância, refletância, fluorescência;
- (d) Princípio de transdução: sensores potenciométricos, amperométricos, voltamétricos, condutimétricos etc.;
- (e) Mecanismo de reconhecimento molecular: sensores microbiais, por hibridização de DNA, enzimáticos, imunossensores, etc.
- (f) Especificidade: específicos e semi-específicos (seletividade global).

Freqüentemente, mais de um tipo de classificação é necessário para uma identificação mais completa do tipo de sensor [11,17-20].

Os sensores de líquido e de gás são geralmente denominados de língua e nariz eletrônicos. Estes sensores estimulam os sistemas gustativos e olfativos devido à sua similaridade com os estágios de detecção, reconhecimento e transdução de sinais [21-24]. Geralmente a língua e o nariz eletrônico são sensores não específicos que, sob a exposição ao analito de interesse, respondem diferentemente a uma mesma espécie química formando uma impressão digital característica que pode ser processada por métodos de reconhecimento de padrões e inteligência artificial fornecendo informações qualitativas e quantitativas sobre meios simples e complexos [16,25].

A natureza não específica do sensor não significa que cada unidade discrimina cada substância química do analito, mas que ele responde a grupos de substâncias sofrendo efeitos supressivos e de sinergia devido às interações entre as espécies químicas. Para sensores de paladar, este comportamento é chamado de seletividade global, reproduzindo o sistema gustativo humano, no qual todas as espécies químicas estão classificadas em quatro ou cinco paladares básicos (salgado, amargo, doce, azedo e *umami*, o termo japonês para a sensação de deleite), o sabor é uma consequência da combinação destes sentidos [25-27]. Os narizes eletrônicos têm uma característica adicional que é a detecção não somente de substâncias odorantes, mas também de quaisquer substâncias voláteis que interajam com a camada sensoativa [28,29]. Uma tecnologia que mescla os dois tipos de sensores (língua e nariz eletrônicos) é também muito importante para a melhoria da performance dos sensores [21].

1.3.1. Sensores Condutimétricos

Os sensores condutimétricos são constituídos geralmente de um arranjo de sensores que pode ser desenvolvido através

de diferentes polímeros conjugados ou por um mesmo polímero com diferentes dopantes [8,30,31]. Cada polímero será depositado sob microeletrodos interdigitados que atuam como transdutores de sinal. Os principais métodos usados para obtenção da resposta dos sensores são baseados em medidas de condutividade, resistividade, impedância ou admitância⁴. Cada sensor responde através de uma mudança na propriedade sensoativa gerando um padrão ou impressão digital do analito que é processado subsequentemente pelos métodos de reconhecimento de padrões e inteligência artificial [10,25]. Como as mudanças na condutividade elétrica ou na resistência variam em função de diversos fatores, tais como o tipo e concentração das espécies químicas que atuam no meio, o arranjo de sensores pode fornecer informações quantitativas ou qualitativas a respeito do analito.

Os sensores condutimétricos são aqueles cujo princípio de detecção é baseado em mudanças na condutividade elétrica sob a exposição do sensor ao analito de interesse. Uma grande parte dos princípios de transdução em sensores de polímeros conjugados está relacionada às mudanças na condução sob a influência das espécies químicas adsorvidas e/ou absorvidas na camada sensoativa [30,32]. Em ambos os casos a redução no potencial químico é a força motriz para a difusão dessas espécies químicas no meio. Estas mudanças podem resultar, por exemplo, nas interações redox ou ácido-base entre a camada sensoativa (polímero, contra-íons e dopantes) e as espécies químicas presentes no analito, consequentemente afetando a condutividade do polímero [31,33,34].

Diversas técnicas usando medidas de corrente alterna (ac) ou de corrente contínua (cc) têm sido usadas na análise condutimétrica. Porém os métodos mais comuns de medida ainda são os de duas e de quatro pontas e, mais recentemente o uso de arranjo de sensores usando microeletrodos interdigitados (IDA) recobertos por um filme sensoativo³⁵. O método de duas pontas consiste em aplicar uma tensão, geralmente ac, através da amostra e a corrente que flui através do material é medida entre duas pontas (Figura 2). Apesar de sua simplicidade e custo relativamente baixo, esta técnica sofre de alguns inconvenientes tais como resistência de contato elevada (entre a ponta e a amostra), limitações na geometria e homogeneidade da amostra [35,36]. O método mais usual é o de quatro pontas que consiste em aplicar uma corrente fixa entre as pontas externas e medir o potencial entre duas pontas internas, como mostrado esquematicamente na Figura 3.

Os microeletrodos interdigitados são fabricados em escala micrométrica e assemelham-se a um par de pentes interconectados entre si de modo que os dígitos de cada pente não se tocam (veja Figura 4). Esta configuração garante uma melhora na capacitância dos sensores. Além disso, a geometria do eletrodo pode intencionalmente ser modificada para atingir as características específicas que podem depender do tipo de aplicação do sensor [10,26,29,37].

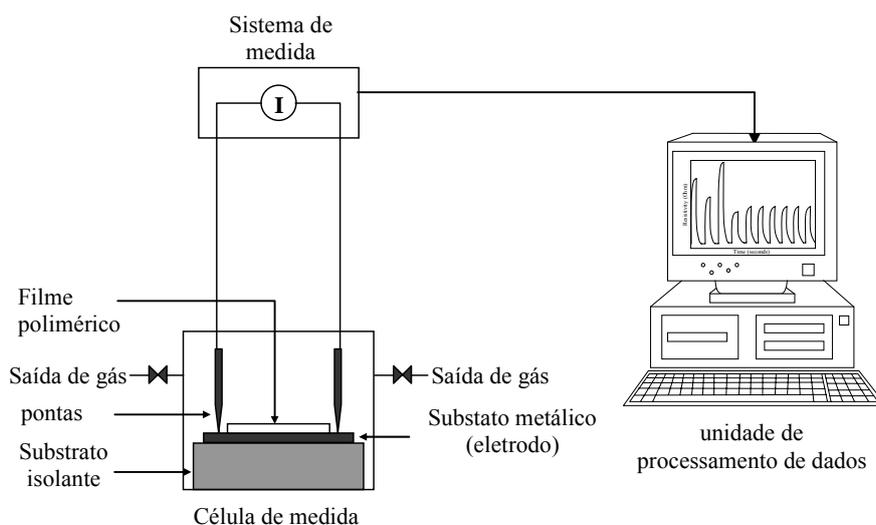


Figura 2. Representação esquemática da aquisição de dados empregando a técnica de duas pontas.

Os polímeros conjugados mais comuns usados em sensores condutimétricos são polianilina, polipirrol, politiofeno e seus derivados [38-40]. Outros polímeros incluem o poli(3,4-etileno dioxitiofeno) – PEDOT [41,42] e de poli(2,5-tienileno vinileno) – PTV [43,44]. Como descrito anteriormente, esses polímeros podem ser sintetizados através de rotas químicas e eletroquímicas [45,46]. Outros métodos de obtenção incluem o plasma [47], o emulsão inversa [48,49], e polimerização auto-catalítica [50]. Mais recentemente, diversos métodos físicos de polimerização tais como

templates [51,52], polimerização interfacial [53], e *seeding* [54,55] vêm ganhando bastante atenção devido à possibilidade de formação de nanopartículas e de nanofibras. Os sensores poliméricos obtidos a partir dessas nanoestruturas possuem uma área de contato com o analito ainda maior devido à formação de uma estrutura porosa. Consequentemente, os sensores têm geralmente uma resposta mais rápida e uma sensibilidade aumentada quando comparados com os filmes convencionais [56-58].

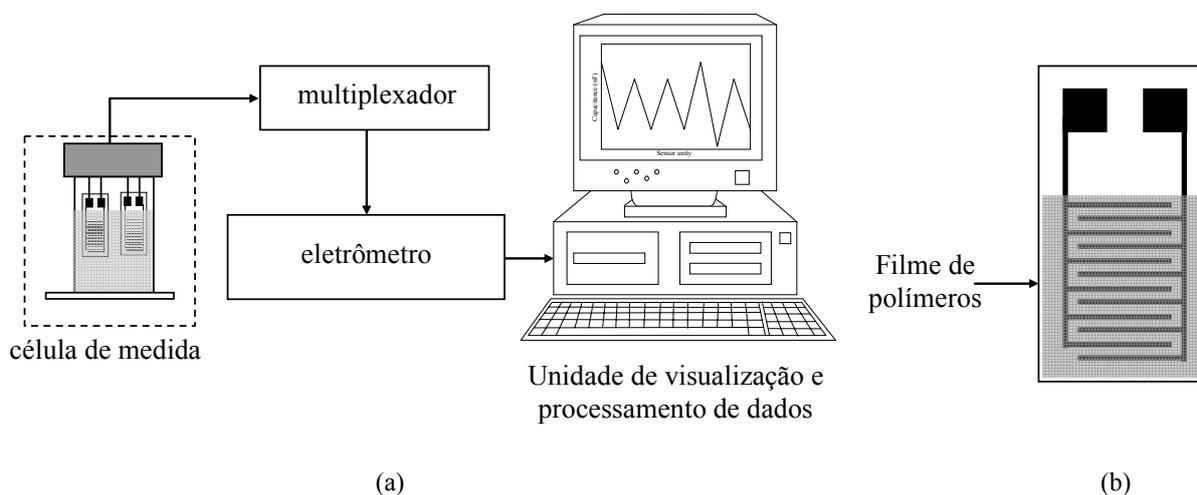


Figura 4. Representação esquemática de um sistema de aquisição de dados utilizando-se eletrodos interdigitados modificados com polímeros condutores (a) e um eletrodo interdigitado em detalhe (b).

Polianilinas dopadas com diversos dopantes foram utilizadas como sensores para CO₂ [53], amônia [55], etanol, metanol e acetona [54,56,58], uréia [57], H₂S [42] e NO_x [41]. O uso de polipirróis em sensores de gás foi demonstrado

em diversos analitos: etanol [59], tetracloreto de carbono [60], dimetilsulfóxido [61], vapor de amônia [62] e fênol [63,64]. Politiofeno e seus derivados, principalmente os derivados 3-alquil, foram investigados na detecção de uma variedade de

compostos orgânicos tais como o isovalerato de etila, acetona e hexano [65], clorofórmio, metano e etanol [66]. Alguns destes sensores têm o limite da detecção de até 0,1 ppb [67].

Novas pesquisas estão atraindo muito interesse da comunidade acadêmica no campo de sensores constituídos por nanocompósitos de polímeros conjugados com nanopartículas metálicas [59,60], nanotubos [61,63] e argilas organofílicas [64-66]. Estas abordagens combinam características importantes desses materiais para aumentar a sensibilidade e a seletividade da camada sensotiva para um analito em particular, como exemplo, a enantioseletividade para separações quirais reportada por Lacy Costello et al. [68] que sintetizaram pirróis 3-substituídos por grupos laterais quirais para desenvolver sensores condutimétricos com enantioseletividade. De acordo com os autores, este foi o primeiro artigo detalhando as rotas sintéticas dos polímeros conjugados modificados através da polimerização química e o seu uso na detecção enantioselectiva de vapores quirais tais como terpenos cíclicos, limoneno, mentol e 2 butanol.

Muitos dos sensores condutimétricos descritos previamente têm sido usados em aplicações da indústria alimentícia [69-73]. Dentre estes sensores podemos citar a língua eletrônica que pode ser desenvolvida a partir de polímeros conjugados dopados com diferentes dopantes, formando blendas com outros polímeros conjugados ou alternados com poliíons e polímeros naturais tais como a lignina sulfonada e quitosana [74-77].

Mattoso et al. [75,78-85] desenvolveram sensores artificiais de sabores baseados em filmes nanoestruturados de polímeros conjugados (polianilina e polipirrol), ácido esteárico, complexos de rutênio, quitosana e poli(estireno sulfonato de sódio) – PSS, depositados sobre microeletrodos interdigitados pelas técnicas de Langmuir-Blodgett (L.B.) e automontagem. Medidas de corrente alternada por espectroscopia de impedância são normalmente empregadas na obtenção do sinal de resposta dos sensores. Posteriormente os dados são tratados por análise de componentes principais (PCA) [86,87], redes neurais artificiais [88,89] ou lógica *fuzzy* [90-93] como métodos de reconhecimento de padrões. Estes sensores reportados na literatura foram capazes diferenciar vários tipos de águas (ultra-pura, de torneira e mineral) [80,90], água de coco natural e comercial [94], diferentes tipos de sucos [83], diferentes tipos de vinhos tintos [87], cafês [82], chás [95,96] e substâncias que compõem o paladar [26,74,75,94]: azedo, amargo, salgado, doce e umami. Alguns dos sensores reportados [97] detectaram variações da substância alvo em partes por bilhão (ppb).

1.3.2. Sensores Eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos exploram as reações de para obter informações analíticas das reações que ocorrem na superfície do eletrodo. Para tanto diversos autores modificam a superfície de um eletrodo através da deposição de um polímero conjugado [11,98]. Eles podem ser classificados de acordo com a natureza do sinal elétrico, em potenciométricos, voltamétricos e amperométricos.

O princípio de transdução em sensores potenciométricos é baseado na relação entre o potencial de uma cela galvânica eletroquímica, medido entre dois eletrodos sob um equilíbrio condicionado e a atividade da espécie química do analito. A cela é composta por dois eletrodos, um de referência e outro de trabalho, imersos no analito (Figura 5). O potencial do eletrodo de referência é constante durante todo o processo, já o eletrodo de trabalho interage com o analito produzindo uma resposta potenciométrica, que é usada para determinar a quantidade analítica de interesse [99,100].

Devido sua eficiência, reprodutibilidade, simplicidade das medidas e baixo custo as medidas potenciométricas têm sido amplamente usadas em sensores, em especial na detecção de íons, como por exemplo, os eletrodos íon seletivos (ISE) [101,102]. O uso de polímeros conjugados para a modificação de eletrodos abriu muitas possibilidades para o desenvolvimento de sensores altamente sensíveis e seletivos a uma grande variedade de analitos [12,19,33].

Atta et al. [103] desenvolveram um eletrodo potenciométrico para a determinação de sulfetos baseados em filmes de polímeros conjugados de poli(3-metiltiofeno) e poli(dibenzo-18-coroa-6). Os autores mostraram que os sensores foram capazes de detectar uma concentração de sulfetos (10^{-7} a 10^{-2} mol/L) em uma escala de pH que variava de 1 a 13 com alta seletividade até mesmo na presença de vários ânions interferentes.

Já num sensor voltamétrico, sua resposta é baseada na medida de uma corrente elétrica em função do potencial aplicado sob condições de não equilíbrio [104]. Em sensores voltamétricos, o potencial do eletrodo de trabalho é controlado por um potenciostato e durante a varredura a corrente produzida devido às reações de oxirredução dos compostos com a superfície do eletrodo de trabalho é medida [105,106].

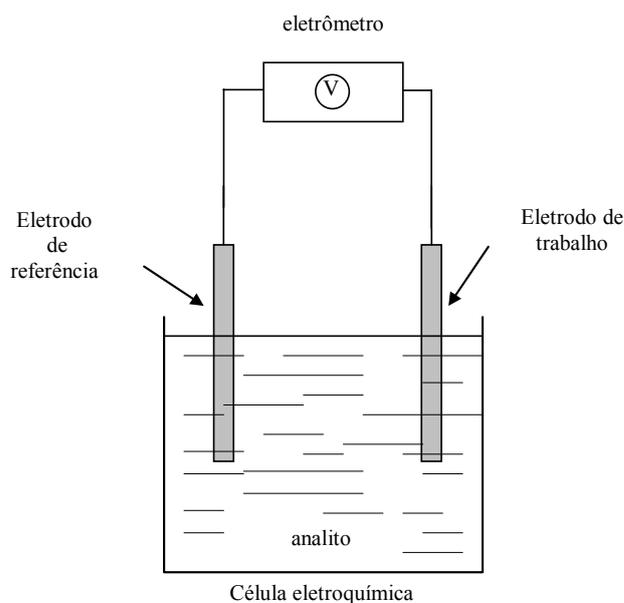


Figura 5. Representação esquemática de uma célula eletroquímica empregada em medidas potenciométricas.

Desde que as espécies químicas possuam potenciais redox característicos, quando é realizada a varredura pelo eletrodo de trabalho (eletrodo modificado com polímero), as reações de oxirredução ocorrem em valores de potenciais fixos característicos do analito em estudo, portanto, estão diretamente relacionados à quantidade de espécie reduzida ou oxidada. Essas reações podem ser usadas para determinar a concentração das espécies redox ativas na solução [107,108]. O polímero conjugado tem diversas funções nestes eletrodos modificados, tais como catalisador para reduzir o potencial da espécie ativa, como um mediador redox ou como um agente de reconhecimento molecular para o analito [104,107].

Uma grande parte das pesquisas envolvendo sensores voltamétricos baseados em polímeros conjugados empregam polianilina, polipirrol, politiofeno e aos seus derivados como o elemento sensório [107]. Alguns sensores químicos que usam medidas voltamétricas têm sido empregados na determinação de íons metálicos [109,110] tais como Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , pesticidas (imazaquin)¹¹¹ presentes em águas contaminadas. Catecol, ácido ascórbico, hidroquinona e p-p-aminofenol [112] também foram determinadas sensores voltamétricos. Em muitos casos, a modificação do eletrodo de trabalho com o polímero conjugado aumentou os sinais em várias ordens de grandeza quando comparado ao eletrodo não modificado [113,114].

O princípio de transdução de sinal em sensores amperométricos é baseado na medida de uma corrente elétrica que seja diretamente proporcional à concentração da espécie de interesse (analito) [12,77]. Este tipo de sensor trabalha numa região onde o transporte de massa é limitante e tem conseqüentemente uma resposta linear em função da concentração do analito [115,116]. A medida consiste em aplicar um potencial constante no eletrodo de referência, mantido geralmente por uma fonte externa, e medir a corrente fluindo através do eletrodo de trabalho em função do tempo (Figura 6) [117,118].

As medidas amperométricas são usadas amplamente em sensores biológicos e químicos [115,117,118]. As principais vantagens das medidas amperométricas estão relacionadas à possibilidade do uso de micro e de ultramicroeletrodos [119,120]. Estes dispositivos podem aumentar a sensibilidade da medida devido a sua área de contato reduzida. Além disso, a geometria do eletrodo bem como sua superfície podem ser modificadas para alcançar finalidades específicas [121,122].

Embora os sensores amperométricos baseados em polímeros conjugados sejam usados quase que exclusivamente em biossensores, outras aplicações como em análises ambientais [123] e de alimentos [77] para a detecção de dióxido de enxofre [124], peróxido de hidrogênio [125], amônia [126] e ácido ascórbico [127] também são reportadas.

1.3.3. Sensores Gravimétricos

Os sensores gravimétricos também são conhecidos como sensores piezoelétricos ou ressonantes. Esses sensores são baseados em mudanças de massa ou nas propriedades da propagação da onda ressonante devido à sorção ou desorção de espécies químicas na camada sensório [128,129]. Estas

mudanças fornecem informações analíticas a respeito do analito. Os sensores gravimétricos mais comuns são os de microbalança de cristal de quartzo (QCM) [129] e onda acústica superficial (SAW) [130,131].

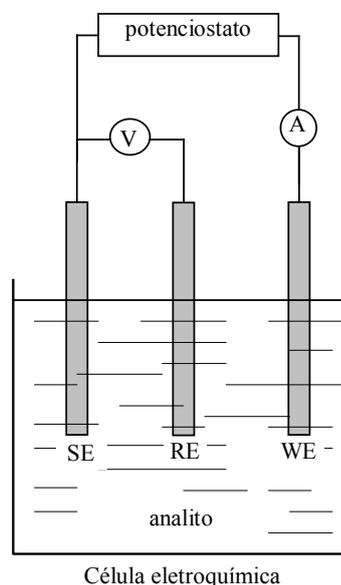


Figura 6. Representação esquemática de uma célula eletroquímica empregada em medidas amperométricas. SE, RE e WE são respectivamente os eletrodos de auxiliar, de trabalho e de referência.

Embora o uso de sensores a base de filmes de polímeros conjugados em QCM (Figura 7) seja relativamente limitado quando comparado aos polímeros não conjugados há algumas investigações na literatura que demonstram claramente a possibilidade do emprego desta classe de materiais como revestimentos sensórios [132,133]. O Polipirrol é o polímero mais utilizado [134,135], porém outros polímeros tais como os derivados de polianilina [136], poli(metacrilato de metila) [137] e poli(vinil ferroceno) [138] também têm sido usados como materiais sensórios.

Os sensores de onda acústica superficial (SAW) são baseados no conceito de um cristal ressonante (QCM) [131]. A diferença principal em relação à microbalança de cristal de quartzo é que a onda se propaga através da superfície de um cristal piezoelétrico que contenha dois transdutores interdigitados (IDT) em cada extremidade (Figura 8).

Os sensores de SAW revestidos com materiais que não sejam os polímeros conjugados estão sendo usados como sensores para a identificação de diversos líquidos e compostos orgânicos [130]. Os filmes sensórios são principalmente a base de compostos organofosforados como piridinas substituídas, lipídeos e polímeros não conjugados [139,140]. Entretanto, há poucos artigos que descrevam o uso de polímeros conjugados como filmes sensórios para sensores químicos e bioquímicos [141].

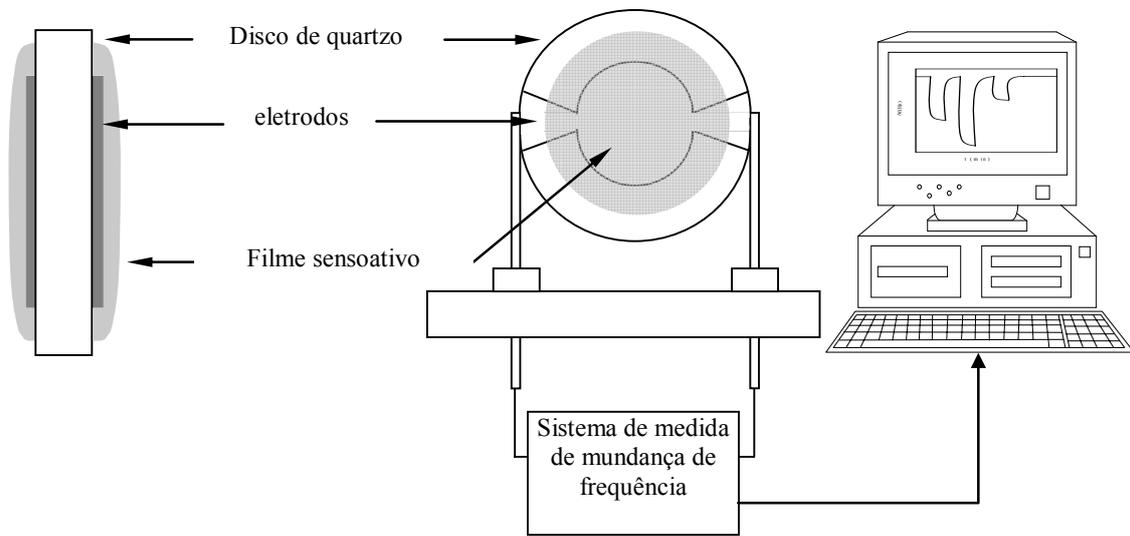


Figura 7. Representação esquemática de uma microbalança de cristal de quartzo (QCM) modificada por uma camada sensetiva (filme de polímero conjugado).

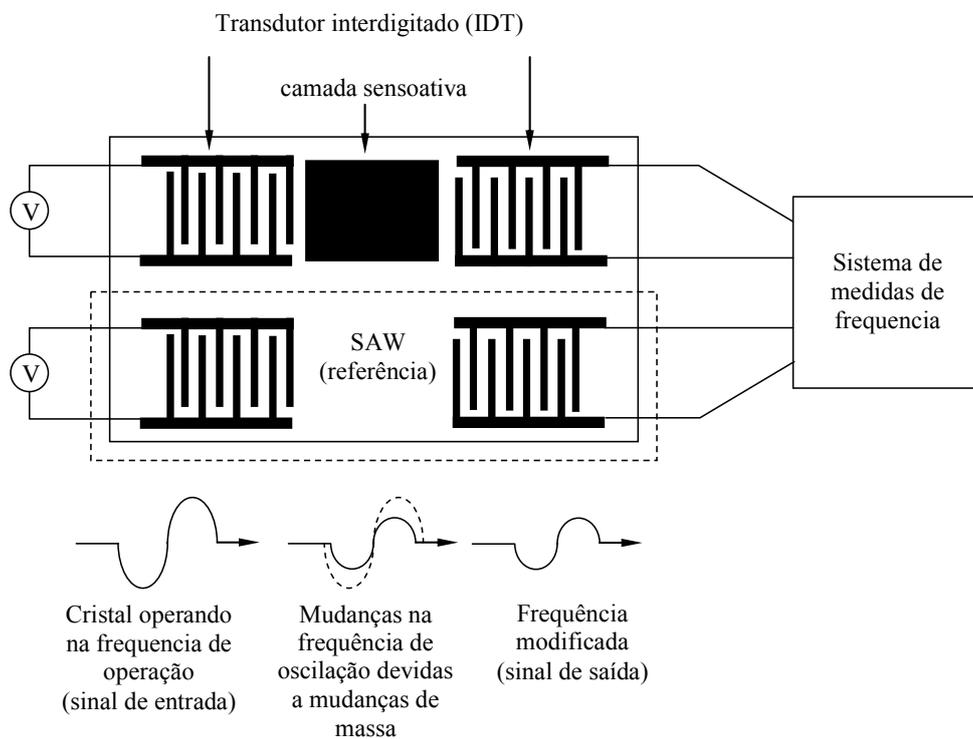


Figura 7. Ilustração esquemática de um sensor usando onda acústica superficial (SAW).

1.3.4. Sensores Óticos

Os sensores óticos, também chamados de sensores colorimétricos, exploram as mudanças nas propriedades óticas do material sensatoivo quando expostos ao analito de interesse [142-144]. O material sensatoivo pode ser o próprio polímero conjugado ou um polímero conjugado que contenha espécies cromóforas imobilizadas [145,146]. As mudanças nas propriedades óticas usadas para a transdução do sinal são baseadas principalmente em medidas de absorbância, refletância, fluorescência, luminescência, índice de refração e quimiluminescência¹⁴⁷⁻¹⁴⁹. Os sensores de fibra ótica [142,144], ultravioleta-visível (UV-Vis) [150], infravermelho próximo (NIR) [151], ressonância plasmônica de superfície (SPR) [152] e fluorescência [145,149] são os métodos mais usados para alcançar as mudanças óticas nesta classe dos sensores.

A ressonância plasmônica de Superfície (SPR) é uma técnica ótica usada para medir mudanças no índice de refração na superfície do sensor. Esta técnica usa o fenômeno de onda evanescente, isto é, em determinado ângulo, a mudança dos fótons da luz incidente muda a energia da amostra que induz oscilações eletrônicas (plasma de superfície) ao longo do material metálico-dielétrico, geralmente um metal tal como o ouro ou prata depositada em um substrato dielétrico. A posição (ângulo de ressonância) e a intensidade da luz refletida são muito sensíveis às mudanças no índice de refração devido à adsorção de moléculas do analito (Figura 8). A medida do ângulo de ressonância e da intensidade refletida fornece informações sobre interações entre o analito e a camada sensatoiva. Geralmente nas medidas, as mudanças na intensidade da luz refletida ou no ângulo de ressonância são monitoradas a partir de um ângulo fixo em função do tempo [152].

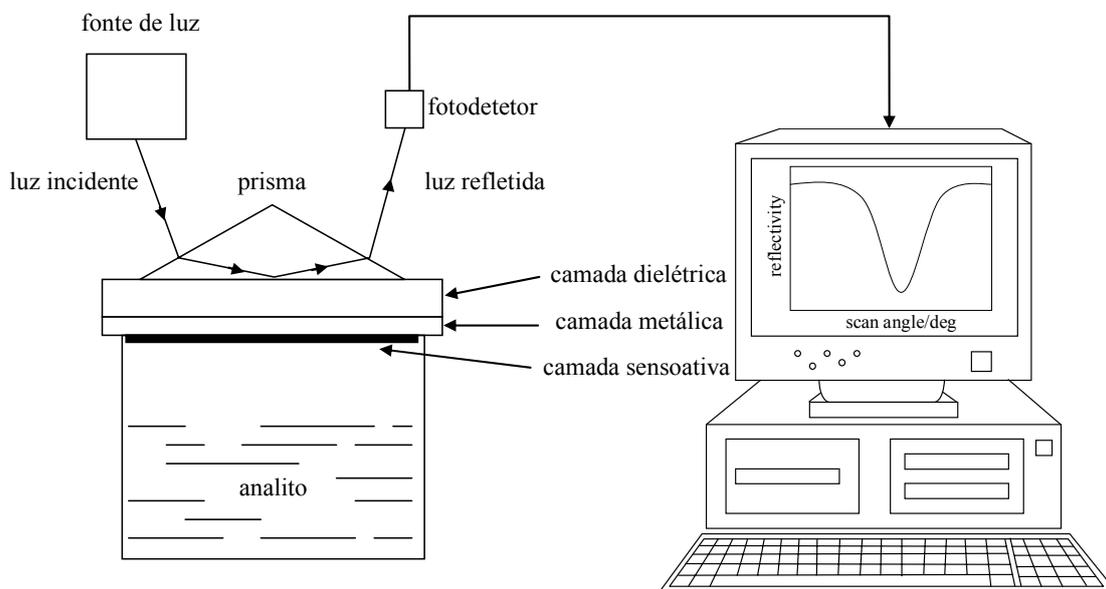


Figura 8. Ilustração esquemática do princípio de funcionamento de um sensor por ressonância plasmônica de superfície (SPR).

Uma fibra ótica consiste em duas partes: um núcleo (*core*) e uma cobertura (*clad*), que é uma camada de material de baixo índice de refração que cobre o núcleo. Uma diferença no índice de refração entre o núcleo e a superfície faz a luz refletir (como num espelho) e esta luz se propaga através da fibra pela reflexão interna total, isto é, um feixe luminoso que viaja em ângulos oblíquos é refletido para trás do núcleo. Um material sensatoivo que contenha pigmentos imobilizados numa matriz do polímero na ponta da fibra, muda suas propriedades óticas, tais como a absorbância e a fluorescência, quando entra em contato com o analito. Estas mudanças são detectadas por um fotodetector que converte e envia o sinal para um computador com um sistema do

reconhecimento de padrões. Os sensores de fibra ótica podem ser classificados em duas categorias: sensores intrínsecos e extrínsecos. No primeiro caso, o sensor é encaixado dentro ou é parte da fibra, e no último caso, o transdutor é externo à fibra, que age somente como um elemento de registro ou transmissor (Figura 9). Uma das principais vantagens deste tipo de sensor é o diâmetro da fibra, geralmente de 5 a 100 μm , que permite uma combinação de diversas unidades de detecção em um dispositivo pequeno, conseqüentemente, permitindo uma miniaturização do sensor. Estes arranjos podem ser usados num grande número de aplicações como para a detecção de gases, umidade e até de explosivos [6].

Este arranjo é composto por milhares de microesferas modificadas por polímeros diferentes como pigmentos fluorescentes que são colocadas na ponta de uma fibra em posições aleatórias. As microesferas são identificadas e categorizadas por suas respostas características que são mudanças de fluorescência, medidas por uma câmera CCD.

Os sensores óticos usando radiação na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) [150], infravermelho próximo (NIR) [151], e fluorescência [145,149] também tem sido usados com sucesso na identificação e detecção de varias substancias químicas quando em combinação com os polímeros condutores. Estas técnicas são baseadas na medida das mudanças espectrais de absorção ou de emissão na camada sensotiva quando expostas ao analito de interesse (Figura 10). A escala espectral e assim a natureza da radiação (comprimento de onda, energia, etc.) podem variar de acordo com a técnica utilizada. Não somente nas regiões individuais mas também o espectro inteiro pode ser usado para dar informações quantitativas e qualitativas da espécie química que está sendo analisada, isto é combinado com um método computacional e um analítico afim de reconhecer o analito de interesse. Nestes sistemas, um filme sensotivo do polímero é depositado diretamente em um substrato de vidro, que são colocados em uma cela de medida, contendo geralmente um sistema de injeção em fluxo. Uma radiação com um comprimento de onda definido ou toda a escala espectral pode ser usada para irradiar a amostra e, conseqüentemente, obter a resposta no sensor. Uma grande parte dos sensores de fluorescência é baseada no princípio “turn-off”, isto é, a fluorescência desaparece quando um analito pobre em elétrons se liga com o polímero sensotivo, causando uma diminuição na intensidade inicial da fluorescência do polímero [145,149].

O uso de polímeros condutores em sensores óticos tem se mostrado bastante promissor na detecção de uma serie de substâncias incluindo pesticidas, inseticidas, agentes químicos e biológicos, alguns deles com limites de detecção da ordem de poucas partes por trilhão [145,149].

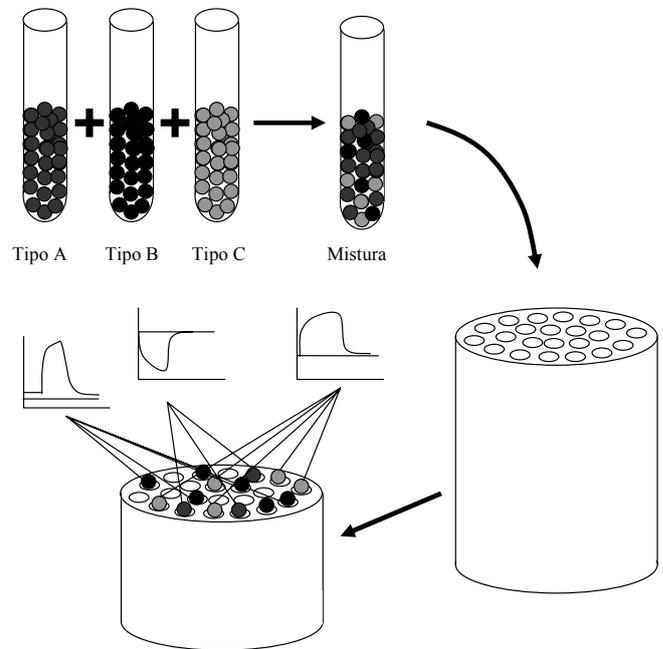


Figura 9. Ilustração esquemática do princípio de funcionamento de um sensor do tipo auto-codificado (self-encoded) usando fibras óticas.

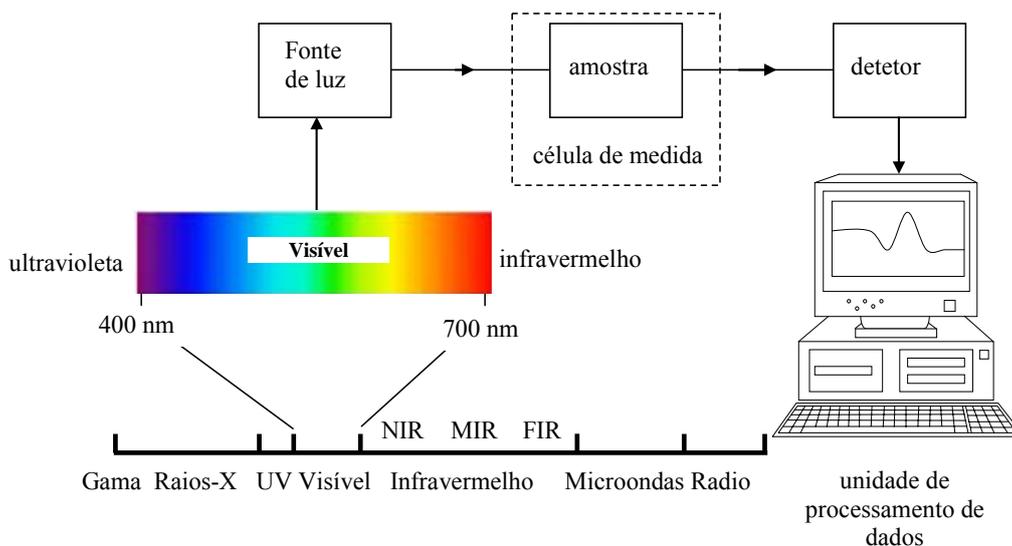


Figura 10. Ilustração do princípio de funcionamento de sensores usando espectroscopias na região do ultra-violeta (UV) e infravermelho médio (MIR), próximo (NIR) e distante (FIR).

2. Considerações Finais

O uso de polímeros conjugados cresceu significativamente na ciência e tecnologia de sensores e biossensores devido a muitas vantagens tais como sua disponibilidade, diversidade, facilidade da síntese, modificação e de processamento e possibilidade de imobilização de diferentes espécies por diversas rotas. Um dos principais desafios atuais em sensores baseados em polímeros conjugados é o desenvolvimento de dispositivos altamente estáveis, seletivos, sensíveis, reproduzíveis e de custo relativamente baixo.

Os avanços atuais no campo da química supramolecular e da nanotecnologia apontam para o controle das propriedades e o desenvolvimento dos sensores em nanoescala. Estas novas tecnologias irão contribuir para a miniaturização do sensor e para um controle mais eficaz de suas propriedades. Assim, técnicas de nanofabricação de materiais como a eletrofiação, polimerização interfacial, síntese de nanopartículas e nanocompósitos, a impressão molecular e a modificação das cadeias poliméricas através do enxerto de grupos laterais seletivos, sensoativos ou cromóforos fornecerão condições para o projeto de sensores de elevada sensibilidade e seletividade capazes de executar o reconhecimento molecular para a detecção do analito em concentrações extremamente baixas numa ampla faixa de aplicações.

Referências

- [1] Bernius MT, Inbasekaran M, O'Brien J, Wu WS. Progress with light-emitting polymers. *Advanced Materials*. 2000; 12: 1737-50.
- [2] Coakley KM, McGehee MD. Conjugated polymer photovoltaic cells. *Chemistry of Materials*. 2004; 16: 4533-42.
- [3] Gunes S, Neugebauer H, Sariciftci NS. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews*. 2007; 107: 1324-38.
- [4] Khodagholy D, Malliaras GG, Owens RM. 8.05 - Polymer-Based Sensors. In: Editors-in-Chief: Krzysztof M, Martin M, (eds.). *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Amsterdam: Elsevier, 2012, p. 101-28.
- [5] Raposo M, Oliveira ON. Energies of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Layer-by-Layer Films. *Langmuir*. 2000; 16: 2839-44.
- [6] McQuade DT, Pullen AE, Swager TM. Conjugated polymer-based chemical sensors. *Chemical Reviews*. 2000; 100: 2537-74.
- [7] Schwartz BJ. Conjugated polymers as molecular materials : How chain conformation, film morphology influence energy transfer and interchain interactions. *Annual Review of Physical Chemistry*. 2003; 54: 141-72.
- [8] Mort J. Polymers, Electronic Properties. In: Editor-in-Chief: Robert AM, (ed.). *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*. New York: Academic Press, 2003, p. 645-57.
- [9] Medeiros ES, Oliveira JE, Filho NC, Paterno LG, Mattoso LHC. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. 2012; 7: 62 – 77.
- [10] Adhikari B, Majumdar S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*. 2004; 29: 699-766.
- [11] Gerard M, Chaubey A, Malhotra BD. Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*. 2002; 17: 345-59.
- [12] Rahman MA, Kumar P, Park DS, Shim YB. Electrochemical sensors based on organic conjugated polymers. *Sensors*. 2008; 8: 118-41.
- [13] Albert KJ, Lewis NS, Schauer CL, et al. Cross-reactive chemical sensor arrays. *Chemical Reviews*. 2000; 100: 2595-626.
- [14] Huang YQ, Kangas LJ, Rasco BA. Applications of artificial neural networks (ANNs) in food science. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2007; 47: 113-26.
- [15] Lewis E, Sheridan C, O'Farrell M, et al. Principal component analysis and artificial neural network based approach to analysing optical fibre sensors signals. *Sensors and Actuators a-Physical*. 2007; 136: 28-38.
- [16] Pravdova V, Pravda M, Guilbault GG. Role of chemometrics for electrochemical sensors. *Analytical Letters*. 2002; 35: 2389-419.
- [17] Bai H, Shi GQ. Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors*. 2007; 7: 267-307.
- [18] Bakker E, Qin Y. Electrochemical sensors. *Analytical Chemistry*. 2006; 78: 3965-83.
- [19] Pankaj K, Kumar SH, Sukhjeet K. Conducting polymer based potentiometric sensors. *Research Journal of Chemistry and Environment*. 2012; 16: 125-33.
- [20] Whitcombe MJ, Vulfson EN. Imprinted polymers. *Advanced Materials*. 2001; 13: 467-+.
- [21] Baldwin EA, Bai JH, Plotto A, Dea S. Electronic Noses and Tongues: Applications for the Food and Pharmaceutical Industries. *Sensors*. 2011; 11: 4744-66.
- [22] Kalvoda R. The Electronic nose and tongue. *Chemicke Listy*. 2000; 94: 215-9.
- [23] Riul A, Dantas CAR, Miyazaki CM, Oliveira ON. Recent advances in electronic tongues. *Analyst*. 2010; 135: 2481-95.
- [24] Vlasov Y, Legin A, Rudnitskaya A. Electronic tongues and their analytical application. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2002; 373: 136-46.
- [25] Richards E, Bessant C, Saini S. Multivariate data analysis in electroanalytical chemistry. *Electroanalysis*. 2002; 14: 1533-42.
- [26] Toko K. A taste sensor. *Measurement Science & Technology*. 1998; 9: 1919-36.
- [27] Zeravik J, Hlavacek A, Lacina K, Skladal P. State of the Art in the Field of Electronic and Bioelectronic

- Tongues - Towards the Analysis of Wines. *Electroanalysis*. 2009; 21: 2509-20.
- [28] Rock F, Barsan N, Weimar U. Electronic nose: Current status and future trends. *Chemical Reviews*. 2008; 108: 705-25.
- [29] Strike DJ, Meijerink MGH, Koudelka-Hep M. Electronic noses - A mini-review. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1999; 364: 499-505.
- [30] Zade SS, Zamoshchik N, Bendikov M. From Short Conjugated Oligomers to Conjugated Polymers. Lessons from Studies on Long Conjugated Oligomers. *Accounts of Chemical Research*. 2011; 44: 14-24.
- [31] Jing XB, Wang LX, Wang XH, Geng YH, Wang FS. Synthesis, structure, properties and applications of conducting polyaniline. *Acta Polymerica Sinica*. 2005: 655-63.
- [32] Riaz U, Ahmad SA, Ashraf SM, Ahmad S. Effect of dopant on the corrosion protective performance of environmentally benign nanostructured conducting composite coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2009; 65: 405-9.
- [33] Broncova G, Shishkanova TV, Krondak M, Volf R, Kral V. Potentiometric Sensors Based on Conducting Polymers: Preparation, Response Mechanisms and Applications. *Chemické Listy*. 2009; 103: 795-9.
- [34] Kokil A, Yang K, Kumar J. Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*. 2012; 50: 1130-44.
- [35] Zaretsky MC, Mouayad L, Melcher JR. Continuum properties from interdigital electrode dielectrometry. *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*. 1988; 23: 897-917.
- [36] Jurs PC, Bakken GA, McClelland HE. Computational Methods for the Analysis of Chemical Sensor Array Data from Volatile Analytes. *Chemical Reviews*. 2000; 100: 2649-78.
- [37] Lvov Y, Price R, Gaber B, Ichinose I. Thin film nanofabrication via layer-by-layer adsorption of tubule halloysite, spherical silica, proteins and polycations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002; 198-200: 375-82.
- [38] Bhadra S, Khastgir D, Singha NK, Lee JH. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*. 2009; 34: 783-810.
- [39] Ghanbari K, Bathaie SZ, Mousavi MF. Electrochemically fabricated polypyrrole nanofiber-modified electrode as a new electrochemical DNA biosensor. *Biosensors & Bioelectronics*. 2008; 23: 1825-31.
- [40] Wang F, Gu HW, Swager TM. Carbon nanotube/polythiophene chemiresistive sensors for chemical warfare agents. *Journal of the American Chemical Society*. 2008; 130: 5392-+.
- [41] Nardes AM, Kemerink M, de Kok MM, Vinken E, Maturova K and Janssen RAJ. Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT : PSS thin films treated with sorbitol. *Organic Electronics*. 2008; 9: 727-34.
- [42] Xu YF, Wang Y, Liang JJ, et al. A Hybrid Material of Graphene and Poly (3,4-ethyldioxythiophene) with High Conductivity, Flexibility, and Transparency. *Nano Research*. 2009; 2: 343-8.
- [43] Gavrilenko AV, Matos TA, Bonner CE, Sun SS, Zhang C, Gavrilenko VI. Optical absorption of poly(thienylene vinylene)-conjugated polymers: Experiment and first principle theory. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008; 112: 7908-12.
- [44] Kirchmeyer S, Reuter K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*. 2005; 15: 2077-88.
- [45] Li C, Bai H, Shi GQ. Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications. *Chemical Society Reviews*. 2009; 38: 2397-409.
- [46] Tran HD, Li D, Kaner RB. One-Dimensional Conducting Polymer Nanostructures: Bulk Synthesis and Applications. *Advanced Materials*. 2009; 21: 1487-99.
- [47] Denes FS, Manolache S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Progress in Polymer Science*. 2004; 29: 815-85.
- [48] Rao PS, Subrahmanya S, Sathyanarayana DN. Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline. *Synthetic Metals*. 2002; 128: 311-6.
- [49] Shreepathi S, Holze R. Spectroelectrochemical investigations of soluble polyaniline synthesized via new inverse emulsion pathway. *Chemistry of Materials*. 2005; 17: 4078-85.
- [50] Mazeikiene R, Malinauskas A. Deposition of polyaniline on glass and platinum by autocatalytic oxidation of aniline with dichromate. *Synthetic Metals*. 2000; 108: 9-14.
- [51] Qiu HJ, Wan MX, Matthews B, Dai LM. Conducting polyaniline nanotubes by template-free polymerization. *Macromolecules*. 2001; 34: 675-7.
- [52] Zhang LJ, Wan MX. Self-assembly of polyaniline - From nanotubes to hollow microspheres. *Advanced Functional Materials*. 2003; 13: 815-20.
- [53] Zhang XY, Chan-Yu-King R, Jose A, Manohar SK. Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization. *Synthetic Metals*. 2004; 145: 23-9.
- [54] Xing SX, Zhao C, Jing SY, Wang ZC. Morphology and conductivity of polyaniline nanofibers prepared by 'seeding' polymerization. *Polymer*. 2006; 47: 2305-13.
- [55] Zhang XY, Manohar SK. Bulk synthesis of polypyrrole nanofibers by a seeding approach. *Journal of the American Chemical Society*. 2004; 126: 12714-5.
- [56] Huang J, Virji S, Weiller BH, Kaner RB. Nanostructured polyaniline sensors. *Chemistry-a European Journal*. 2004; 10: 1314-9.

- [57] Li GF, Martinez C, Janata J, Smith JA, Josowicz M, Semancik S. Effect of morphology on the response of polyaniline-based conductometric gas sensors: Nanofibers vs. thin films. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2004; 7: H44-H7.
- [58] Zucolotto V, Ferreira M, Cordeiro MR, Constantino CJL, Moreira WC, Oliveira ON. Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2006; 113: 809-15.
- [59] Li J, Lin XQ. Electrocatalytic oxidation of hydrazine and hydroxylamine at gold nanoparticle-polypyrrole nanowire modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2007; 126: 527-35.
- [60] Sih BC, Wolf MO. Metal nanoparticle - conjugated polymer nanocomposites. *Chemical Communications*. 2005: 3375-84.
- [61] Zhang LJ, Wan MX. Polyaniline/TiO₂ composite nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 2003; 107: 6748-53.
- [62] Wang J, Dai JH, Yarlagadda T. Carbon nanotube-conducting-polymer composite nanowires. *Langmuir*. 2005; 21: 9-12.
- [63] Dai LM, Soundarrajan P, Kim T. Sensors and sensor arrays based on conjugated polymers and carbon nanotubes. *Pure and Applied Chemistry*. 2002; 74: 1753-72.
- [64] Ballav N, Biswas M. A conducting nanocomposite via intercalative polymerisation of thiophene in montmorillonite clay. *Synthetic Metals*. 2004; 142: 309-15.
- [65] Aradilla D, Azambuja D, Estrany F, Casas MT, Ferreira CA and Aleman C. Hybrid polythiophene-clay exfoliated nanocomposites for ultracapacitor devices. *Journal of Materials Chemistry*. 2012; 22: 13110-22.
- [66] Ballav N, Biswas M. A conductive composite of polythiophene with 13X-zeolite. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 2006; 129: 270-2.
- [67] Chabukswar VV, Pethkar S, Athawale AA. Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001; 77: 657-63.
- [68] de Lacy Costello BPJ, Ratcliffe NM, Sivanand PS. The synthesis of novel 3-substituted pyrrole monomers possessing chiral side groups: a study of their chemical polymerisation and the assessment of their chiral discrimination properties. *Synthetic Metals*. 2003; 139: 43-55.
- [69] Escuder-Gilabert L, Peris M. Review: Highlights in recent applications of electronic tongues in food analysis. *Analytica Chimica Acta*. 2010; 665: 15-25.
- [70] Magan N, Pavlou A, Chrysanthakis I. Milk-sense: a volatile sensing system recognises spoilage bacteria and yeasts in milk. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2001; 72: 28-34.
- [71] Schaller E, Bosset JO, Escher F. 'Electronic noses' and their application to food. *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*. 1998; 31: 305-16.
- [72] Settingington EB, Alocilja EC. Rapid electrochemical detection of polyaniline-labeled *Escherichia coli* O157:H7. *Biosensors & Bioelectronics*. 2011; 26: 2208-14.
- [73] Stella R, Barisci JN, Serra G, Wallace GG, De Rossi D. Characterisation of olive oil by an electronic nose based on conducting polymer sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2000; 63: 1-9.
- [74] dos Santos DS, Riul A, Malmegrim RR, Fonseca FJ, Oliveira ON, Mattoso LHC. A layer-by-layer film of chitosan in a taste sensor application. *Macromolecular Bioscience*. 2003; 3: 591-5.
- [75] Riul A, Malmegrim RR, Fonseca FJ, Mattoso LHC. An artificial taste sensor based on conducting polymers. *Biosensors & Bioelectronics*. 2003; 18: 1365-9.
- [76] Riul A, Soto AMG, Mello SV, Bone S, Taylor DM, Mattoso LHC. An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. *Synthetic Metals*. 2003; 132: 109-16.
- [77] Scampicchio M, Ballabio D, Arecchi A, Cosio SM, Mannino S. Amperometric electronic tongue for food analysis. *Microchimica Acta*. 2008; 163: 11-21.
- [78] Borato CE, Leite FL, Mattoso LHC, et al. Layer-by-layer films of poly(o-ethoxyaniline), chitosan and chitosan-poly(methacrylic acid) nanoparticles and their application in an electronic tongue. *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2006; 13: 1101-9.
- [79] Borato CE, Riul A, Ferreira M, Oliveira ON, Mattoso LHC. Exploiting the versatility of taste sensors based on impedance spectroscopy. *Instrumentation Science & Technology*. 2004; 32: 21-30.
- [80] Carvalho ER, Consolin N, Firmino A, Oliveira ON, Mattoso LHC, Martin-Neto L. Sensorial system to detect chloroform in water. *Sensor Letters*. 2006; 4: 129-34.
- [81] Dyminski DS, Paterno LG, Takeda HH, Bolini HMA, Mattoso LHC, Candido LMB. Correlation between human panel and electronic tongue responses on the analysis of commercial sweeteners. *Sensor Letters*. 2006; 4: 403-8.
- [82] Ferreira EJ, Pereira RCT, Delbem ACB, Oliveira ON, Mattoso LHC. Random subspace method for analysing coffee with electronic tongue. *Electronics Letters*. 2007; 43: 1138-40.
- [83] Medeiros ES, Gregorio R, Martinez RA, Mattoso LHC. A Taste Sensor Array Based on Polyaniline Nanofibers for Orange Juice Quality Assessment. *Sensor Letters*. 2009; 7: 24-30.
- [84] Riul A, de Sousa HC, Malmegrim RR, et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks. *Sensors, Actuators B-Chemical*. 2004; 98: 77-82.
- [85] Wiziack NKL, Paterno LG, Fonseca FJ, Mattoso LHC. Effect of film thickness and different electrode geometries on the performance of chemical sensors

- made of nanostructured conducting polymer films. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2007; 122: 484-92.
- [86] Ciosek P, Brzozka Z, Wroblewski W. Electronic tongue for flow-through analysis of beverages. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2006; 118: 454-60.
- [87] Schreyer SK, Mikkelsen SR. Chemometric analysis of square wave voltammograms for classification and quantitation of untreated beverage samples. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2000; 71: 147-53.
- [88] Cosio MS, Ballabio D, Benedetti S, Gigliotti C. Geographical origin and authentication of extra virgin olive oils by an electronic nose in combination with artificial neural networks. *Analytica Chimica Acta*. 2006; 567: 202-10.
- [89] Gutes A, Cespedes F, Alegret S, del Valle M. Determination of phenolic compounds by a polyphenol oxidase amperometric biosensor and artificial neural network analysis. *Biosensors & Bioelectronics*. 2005; 20: 1668-73.
- [90] Braga GS, Paterno LG, Fonseca FJ. Use of an Electronic Tongue System and Fuzzy Logic to Analyze Water Samples. In: Pardo M, Sberveglieri G, (eds.). *Olfaction and Electronic Nose*, Proceedings. 2009, p. 504-6.
- [91] Iliev B, Lindquist M, Robertsson L, Wide P. A fuzzy technique for food- and water quality assessment with an electronic tongue. *Fuzzy Sets and Systems*. 2006; 157: 1155-68.
- [92] Sinija VR, Mishra HN. Fuzzy Analysis of Sensory Data for Quality Evaluation and Ranking of Instant Green Tea Powder and Granules. *Food and Bioprocess Technology*. 2011; 4: 408-16.
- [93] Turek M, Heiden W, Riesen A, et al. Artificial intelligence/fuzzy logic method for analysis of combined signals from heavy metal chemical sensors. *Electrochimica Acta*. 2009; 54: 6082-8.
- [94] Riul A, dos Santos DS, Wohnrath K, et al. Artificial taste sensor: Efficient combination of sensors made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of an azobenzene-containing polymer. *Langmuir*. 2002; 18: 239-45.
- [95] Chen QS, Zhao JW, Vittayapadung S. Identification of the green tea grade level using electronic tongue and pattern recognition. *Food Research International*. 2008; 41: 500-4.
- [96] Liang YR, Lu JL, Zhang LY, Wu S, Wu Y. Estimation of black tea quality by analysis of chemical composition and colour difference of tea infusions. *Food Chemistry*. 2003; 80: 283-90.
- [97] Oliveira JE, Scagion VP, Grassi V, Correa DS, Mattoso LHC. Modification of electrospun nylon nanofibers using layer-by-layer films for application in flow injection electronic tongue: Detection of paraoxon pesticide in corn crop. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2012; 171: 249-55.
- [98] Ramanavicius A, Ramanaviciene A, Malinauskas A. Electrochemical sensors based on conducting polymer- polypyrrole. *Electrochimica Acta*. 2006; 51: 6025-37.
- [99] Bobacka J, Ivaska A, Lewenstam A. Potentiometric ion sensors. *Chemical Reviews*. 2008; 108: 329-51.
- [100] Bratov A, Abramova N, Ipatov A. Recent trends in potentiometric sensor arrays-A review. *Analytica Chimica Acta*. 2010; 678: 149-59.
- [101] Dimeski G, Badrick T, St John A. Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences-A review. *Clinica Chimica Acta*. 2010; 411: 309-17.
- [102] Lindner E, Gyurcsanyi RE. Quality control criteria for solid-contact, solvent polymeric membrane ion-selective electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009; 13: 51-68.
- [103] Atta NF, Galal A, Mark Jr HB, Yu T, Bishop PL. Conducting polymer ion sensor electrodes-III. Potentiometric sulfide ion selective electrode. *Talanta*. 1998; 47: 987-99.
- [104] Winquist F. Voltammetric electronic tongues - basic principles and applications. *Microchimica Acta*. 2008; 163: 3-10.
- [105] Ahammad AJS, Lee JJ, Rahman MA. Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. *Sensors*. 2009; 9: 2289-319.
- [106] Wang Y, Xu H, Zhang JM, Li G. Electrochemical sensors for clinic analysis. *Sensors*. 2008; 8: 2043-81.
- [107] Arrieta AA, Apetrei C, Rodriguez-Mendez ML, de Saja JA. Voltammetric sensor array based on conducting polymer-modified electrodes for the discrimination of liquids. *Electrochimica Acta*. 2004; 49: 4543-51.
- [108] Zejli H, Sharrock P, de Cisneros J, Naranjo-Rodriguez I, Tamsamani KR. Voltammetric determination of trace mercury at a sonogel-carbon electrode modified with poly-3-methylthiophene. *Talanta*. 2005; 68: 79-85.
- [109] Nidelea M, Tanase IG. The voltammetric determination of some metallic ions - Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) - Using polythiophene modified electrodes. *Revista De Chimie*. 2003; 54: 479-83.
- [110] Ram MK, Bertocello P, Nicolini C. Langmuir-schaefer films of processable poly(o-ethoxyaniline) conducting polymer: Fabrication, characterization and application as sensor for heavy metallic ions. *Electroanalysis*. 2001; 13: 574-81.
- [111] Consolin N, Venancio EC, de Medeiros ES, Tanimoto ST, Machado SAS, Mattoso LHC. Voltammetric determination of imazaquin using polyaniline modified carbon paste electrode (CPE). *Sensor Letters*. 2006; 4: 11-6.
- [112] Ceto X, Cespedes F, Pividori MI, et al. Bioelectronic Tongue Employing Enzyme-Modified Sensors for the Resolution of Phenolic Antioxidant Mixtures. In: Gouma P, (ed.). *Olfaction and Electronic Nose: Proceedings of the 14th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose*. 2011, p. 96-7.

- [113] Bejan D, Duca A. Voltammetry of aniline with different electrodes and electrolytes. *Croatica Chemica Acta*. 1998; 71: 745-56.
- [114] Simoes FR, Mattoso LHC, Vaz CMP. Conducting polymers as sensor materials for the electrochemical detection of pesticides. *Sensor Letters*. 2006; 4: 319-24.
- [115] Pereira AC, Santos AD, Kubota LT. Trends in amperometric electrodes modification for electroanalytical applications. *Quimica Nova*. 2002; 25: 1012-21.
- [116] Singh M, Kathuroju PK, Jampana N. Polypyrrole based amperometric glucose biosensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2009; 143: 430-43.
- [117] Vidal JC, Garcia-Ruiz E, Castillo JR. Recent advances in electropolymerized conducting polymers in amperometric biosensors. *Microchimica Acta*. 2003; 143: 93-111.
- [118] Zajoncova L, Pospiskova K. Membranes for Amperometric Biosensors. *Chemicke Listy*. 2009; 103: 291-301.
- [119] Chou CH, Chang JL, Zen JM. Homogeneous Platinum-Deposited Screen-Printed Edge Band Ultramicroelectrodes for Amperometric Sensing of Carbon Monoxide. *Electroanalysis*. 2009; 21: 206-9.
- [120] Meena A, Rajendran L. Analytical solution of system of coupled non-linear reaction diffusion equations. Part I: Mediated electron transfer at conducting polymer ultramicroelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2010; 647: 103-16.
- [121] Macpherson JV, Simjee N, Unwin PR. Hydrodynamic ultramicroelectrodes: kinetic and analytical applications. *Electrochimica Acta*. 2001; 47: 29-45.
- [122] Rebouillat S, Lyons MEG, Flynn A. Mediated electron transfer at conducting polymer ultramicroelectrodes. *Analyst*. 2000; 125: 1611-28.
- [123] Jaffrezic-Renault N. Analytical electrochemistry for environment: electrochemical microsensors for the in situ monitoring of pollutants. *Actualite Chimique*. 2009: 52-5.
- [124] Gebicki J, Chachulski B. Metrological parameters of sulphur dioxide amperometric sensor containing addition of aprotic solvents. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2009; 141: 249-55.
- [125] Bencsik G, Janaky C, Endrodi B, Visy C. Electrocatalytic properties of the polypyrrole/magnetite hybrid modified electrode towards the reduction of hydrogen peroxide in the presence of dissolved oxygen. *Electrochimica Acta*. 2012; 73: 53-8.
- [126] Stasyuk N, Smutok O, Gayda G, Vus B, Koval'chuk Y, Gonchar M. Bi-enzyme L-arginine-selective amperometric biosensor based on ammonium-sensing polyaniline-modified electrode. *Biosensors & Bioelectronics*. 2012; 37: 46-52.
- [127] Babu TGS, Varadarajan D, Murugan G, Ramachandran T, Nair BG. Gold nanoparticle-polypyrrole composite modified TiO₂ nanotube array electrode for the amperometric sensing of ascorbic acid. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2012; 42: 427-34.
- [128] Aksel E, Jones JL. Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators. *Sensors*. 2010; 10: 1935-54.
- [129] Speight RE, Cooper MA. A Survey of the 2010 Quartz Crystal Microbalance Literature. *Journal of Molecular Recognition*. 2012; 25: 451-73.
- [130] Gronewold TMA. Surface acoustic wave sensors in the bioanalytical field: Recent trends and challenges. *Analytica Chimica Acta*. 2007; 603: 119-28.
- [131] Lange K, Rapp BE, Rapp M. Surface acoustic wave biosensors: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2008; 391: 1509-19.
- [132] Kim K, Ryoo H, Lee YM, Shin KS. Adsorption characteristics of Au nanoparticles onto poly(4-vinylpyridine) surface revealed by QCM, AFM, UV/vis, and Raman scattering spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010; 342: 479-84.
- [133] Molino PJ, Higgins MJ, Innis PC, Kapsa RMI, Wallace GG. Fibronectin and Bovine Serum Albumin Adsorption and Conformational Dynamics on Inherently Conducting Polymers: A QCM-D Study. *Langmuir*. 2012; 28: 8433-45.
- [134] Sabri YM, Kojima R, Ippolito SJ, et al. QCM based mercury vapor sensor modified with polypyrrole supported palladium. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2011; 160: 616-22.
- [135] Sun YL, Wu RJ, Huang YC, et al. In situ prepared polypyrrole for low humidity QCM sensor and related theoretical calculation. *Talanta*. 2007; 73: 857-61.
- [136] Ayad MM, El-Hefnawey G, Torad NL. A sensor of alcohol vapours based on thin polyaniline base film and quartz crystal microbalance. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 168: 85-8.
- [137] Mirmohseni A, Oladegaragoze A. Application of the quartz crystal microbalance for determination of phenol in solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2004; 98: 28-36.
- [138] Barbero C, Calvo EJ, Ethenique R, Morales GM, Otero M. An EQCM electroacoustic study of poly(vinylferrocene) modified electrodes in different aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2000; 45: 3895-906.
- [139] Anisimkin VI, Penza M, Valentini A, Quaranta F, Vasanelli L. Detection of combustible gases by means of a ZnO-on-Si surface acoustic wave (SAW) delay line. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995; 23: 197-201.
- [140] Kondoh J, Muramatsu T, Nakanishi T, Matsui Y, Shiokawa S. Development of practical surface acoustic wave liquid sensing system and its application for measurement of Japanese tea. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003; 92: 191-8.
- [141] Zhang HY, Pan HQ, Zhang BL, Tang JL. Microcantilever Sensors for Chemical and Biological Applications in Liquid. *Chinese Journal of Analytical*

- Chemistry. 2012; 40: 801-7.
- [142] Orellana G, Haigh D. New Trends in Fiber-Optic Chemical and Biological Sensors. *Current Analytical Chemistry*. 2008; 4: 273-95.
- [143] Peters K. Polymer optical fiber sensors-a review. *Smart Materials and Structures*. 2011; 20.
- [144] Wolfbels OS. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Analytical Chemistry*. 2008; 80: 4269-83.
- [145] Kim HN, Guo ZQ, Zhu WH, Yoon J, Tian H. Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors. *Chemical Society Reviews*. 2011; 40: 79-93.
- [146] Lee K, Povlich LK, Kim J. Recent advances in fluorescent and colorimetric conjugated polymer-based biosensors. *Analyst*. 2010; 135: 2179-89.
- [147] Chen X, Zhou Y, Peng XJ, Yoon J. Fluorescent and colorimetric probes for detection of thiols. *Chemical Society Reviews*. 2010; 39: 2120-35.
- [148] Shi JJ, Zhu YF, Zhang XR, Baeyens WRG, Garcia-Campana AM. Recent developments in nanomaterial optical sensors. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*. 2004; 23: 351-60.
- [149] Zhou Y, Yoon J. Recent progress in fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of amino acids. *Chemical Society Reviews*. 2012; 41: 52-67.
- [150] Kuswandi B, Jayus, Restyana A, Abdullah A, Heng LY, Ahmad M. A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film. *Food Control*. 2012; 25: 184-9.
- [151] Coskun A, Yilmaz MD, Akkaya EU. Bis(2-pyridyl)-substituted boratriazaindacene as an NIR-emitting chemosensor for Hg(II). *Organic Letters*. 2007; 9: 607-9.
- [152] Pernites RB, Ponnappati RR, Advincula RC. Surface Plasmon Resonance (SPR) Detection of Theophylline via Electropolymerized Molecularly Imprinted Polythiophenes. *Macromolecules*. 2010; 43: 9724-35.