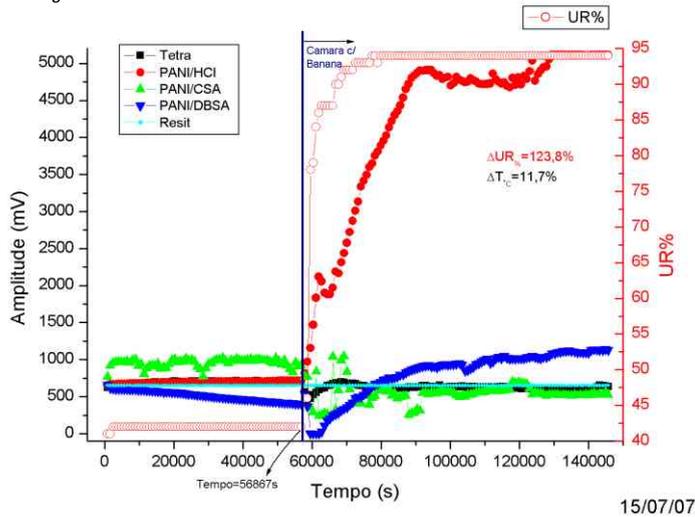


Imagem: Paulo S. P. Herrmann Jr.



Sistema Eletrônico para Leitura e Aquisição de Dados de Sensores Descartáveis, Aplicados à Detecção de Voláteis, Desenvolvidos com Filmes Ultrafinos de Poli-Anilinas Condutoras

Paulo Sergio de Paula Herrmann Jr.¹
Hélio José Antunes Franco²
Alexandra H. S. Garcia³
André Torre Neto⁴
Ladislau Marcelino Rabello⁵
Paulo Estevão Cruvinel⁶

De acordo com dados do Ministério da Agricultura, a cultura da banana ocupa o segundo lugar em volume de frutas produzidas no país, situando-se próxima aos seis milhões e 600 mil toneladas em 2005, é superada apenas pela produção de laranja (ROSA et al., 2006). Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor mundial de banana, a Índia tem o maior volume de produção. No Brasil, a banana é cultivada predominantemente em pequenas propriedades, constituindo-se de grande importância para a fixação do homem no campo e para a geração de emprego rural.

A bananicultura nacional possui sérios problemas nas fases de produção e pós-colheita. Somente na fase de pós-colheita, as perdas podem chegar a 40% da produção. Desta forma, investigar o processo de amadurecimento de frutas, através de novas metodologias, em particular para a banana, é de fundamental importância, visto que os critérios que norteiam a colheita dos cachos de banana são geralmente empíricos. Observa-se também que pelo fato de não se seguir uma metodologia orientada para o controle do cacho, verifica-se que no processo de colheita podem ser encontrados na mesma caixa frutos com diferenças de até 50 dias (SILVA, 2000).

Nos últimos anos, o interesse para o desenvolvimento de novos sensores para indústria, agricultura, meio ambiente e medicina tem aumentado vertiginosamente (FENG e MACDIARMID, 1999; SNOPOK e KRUGLENKO, 2002; WEETALL, 1999; PILETSKY e

TURNER, 2002). O tamanho do mercado de produtos manufaturados, nos Estados Unidos, combinado com o mercado para sensores está sendo esperado estar acima de 6 bilhões de dólares pelo ano de 2010. Especial interesse tem sido dirigido aos sensores para compostos orgânicos voláteis (VOC), especialmente para compostos que não possuam reação química com polímeros condutores, tais como compostos aromáticos e alifáticos, álcoois, éteres, ésteres e halocarbonos (FENG e MACDIARMID, 1999).

A eletrônica desenvolvida para sistemas de narizes eletrônicos artificiais (sensores químicos e biossensores) está causando impactos positivos nos processos de monitoramento de alimentos (HATFIELD e CHUCH, 2002), de produtos químicos e nos sistemas de detecção de fogo. Esses sensores podem reconhecer diferentes compostos químicos, mesmo em uma complexa mistura de vapores usando um rápido teste (SNOPOK e KRUGLENKO, 2002). Por exemplo, este pode ser utilizado para monitoramento do processo de amadurecimento de frutas (BAKKER e TELTING-DIAZ, 2002; DE MELO et al., 2005; LLOBET et al., 1999). Durante esse processo a fruta pode produzir diferentes compostos químicos voláteis (CQVs). Narizes eletrônicos comerciais podem ser encontrados e uma atenção especial tem sido demonstrada no desenvolvimento de narizes eletrônicos baseados em polímeros condutores (SNOPOK e

¹Engenheiro Eletrônico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP. herrmann@cnpdia.embrapa.br

²Químico, Bolsista de Iniciação Científica PIBIC-CNPq, IQSC-USP, São Carlos, SP. helio.quimico@hotmail.com

³Químico, Bolsista de Iniciação Científica PIBIC-CNPq, IQSC-USP, São Carlos, SP. aahsgarcia@gmail.com

⁴Engenheiro Eletrônico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP. andre@cnpdia.embrapa.br

⁵Engenheiro Eletrônico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP. rabello@cnpdia.embrapa.br

⁶Engenheiro Eletrônico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP. cruvinel@cnpdia.embrapa.br

KRUGLENKO, 2002; BAKKER e TELTING-DIAZ, 2002). Entretanto, muito desses conjuntos de sensores e/ou narizes eletrônicos são desenvolvidos utilizando tecnologias sofisticadas e caras, como por exemplo, equipamentos complexos totalmente dedicados e programas de computador também projetados para esse fim (SNOPOK e KRUGLENKO, 2002; WEETALL, 1999; PILETSKY e TURNER, 2002). Dessa forma, métodos que reduzem o custo de produção e apresentam um processo simples e barato para o desenvolvimento de sensores são capazes de criar novas oportunidades em termos de produção e de aplicação da formação de trilhas em plástico, papel e tecido. A aplicação de sensores descartáveis vem sendo bastante utilizado em medicina, entre outras áreas, por intermédio de uma das técnicas denominada "screen-printed" (SUZUKI, 2000). Portanto, se visualiza na técnica de "line patterning" desenvolvida por MacDiarmid e colaboradores (HOHNHOLZ, et al., 2005) e um forte potencial no desenvolvimento de sensores com sensibilidade, reprodutibilidade e baixo custo, visto que utilizam materiais que podem ser considerados descartáveis.

Materiais e Métodos

O diagrama eletrônico proposto para tratamento do sinal, aquisição e leitura foi desenvolvido com tecnologia CMOS, e pode ser visto no diagrama de blocos da Figura 1.

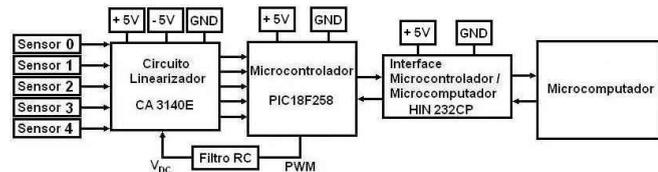


Fig. 1 - Diagrama de blocos.

A configuração adotada para conversão resistência elétrica [Ω] em tensão elétrica [mV] foi a de um comparador não inversor, utilizando amplificador operacional (A.O.) CA3140E, o esquema elétrico do circuito pode ser visto na Figura 2.

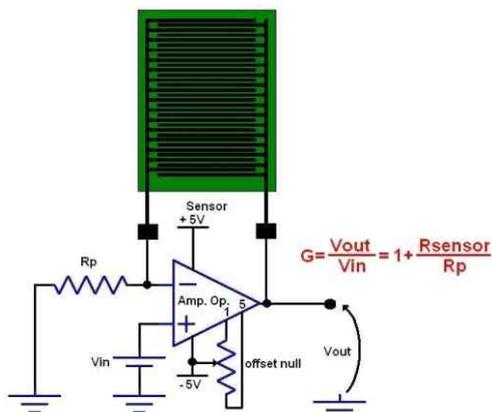


Fig. 2 - Configuração de um amplificador não inversor, com o sensor instalado na malha de realimentação.

O sensor é instalado na malha de realimentação. Rp é o resistor de referência e todos os resistores utilizados valores têm precisão de 1,0%. Vin é o nível de tensão de entrada contínuo e Vout sinal de tensão de saída, normalizado devido a relação da conversão.

O ganho do circuito da Figura 1 é dado na equação 1.

$$G = \frac{V_{out}}{V_{in}} = 1 + \frac{R_{sensor}}{R_p}$$

Equação 1: Ganho do Circuito Comparador não Inversor.

Para obtenção dos sensores de baixo custo utilizou-se a técnica de formação de trilhas com grafite (TFTG) em papel vegetal. Para construção dos sensores foram necessários os seguintes materiais: solução de grafite; papéis vegetais; reagentes para realização da síntese do filme ultrafino do polímero polianilina no estado de oxidação esmeraldina, dopado com Ácido Clorídrico (HCl) "in-situ"; ácido canforsulfônico (HCSA) e Ácido Dodecilbenzenosulfônico (HDBSA) pela troca de ânion seguindo metodologia proposta por Gregory e colaboradores (GREGORY, et al., 1989). Um oligômero da polianilina também foi utilizado neste experimento, no caso obteve-se o sal da tetranilina com terminação fenil-NH₂ no estado de oxidação esmeraldina, através da síntese por acoplamento oxidativo (FENG e MACDIARMID, 1999), dopado com HDBSA. O monitoramento da umidade relativa (%), com resolução de 1,0% e para a temperatura interna (°C), com 0,1 °C, no interior da câmara onde foram realizadas as medidas.

Resultados

Desenvolvimento da Eletrônica para Monitoramento da Amostra de Banana

A eletrônica desenvolvida para leitura de cinco diferentes sensores pode ser visualizada na Figura 3(a) e detalhe da câmara para colocação dos sensores na Figura 3(b).

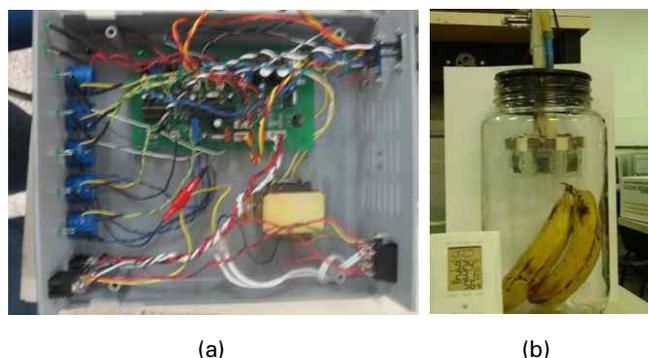


Fig. 3 - (a) Detalhe do sistema eletrônico desenvolvido para leitura de cinco sensores descartáveis. (b) Foto da câmara onde se pode observar a disposição dos sensores de baixo custo para avaliação do amadurecimento da banana.

Os resultados obtidos com o sistema desenvolvido estão apresentados nas Figuras 3(a) e (b). A Figura 4 apresenta a resposta dos quatro sensores quando expostos a dois ambientes distintos, para o período do experimento com e sem banana nanica (*musa sp*), durante 41 horas e 29 minutos, com aquisição de dados ininterruptas a cada 10 minutos. As etapas de coleta foram assim definidas: 1) Na câmara sem a fruta, durante 16 horas e 19 minutos e 2) Submetido a emissão dos voláteis da fruta, pelo período de 25 horas e 10 minutos. A U.R. (%) variou 123,8%, permanecendo constante, em torno de 42% sem banana e chegando a 95% com a fruta e a temperatura oscilou em 11,7% quando as medidas foram feitas com a banana.

Observa-se pela Figura 4 que cada sensor respondeu de forma diferenciada, quando submetido à medida com a fruta, durante o seu amadurecimento. Essa resposta elétrica mostra que a estrutura química dos polímeros e do oligômero condutor com diferentes dopantes, utilizadas com camada ativa do sensor, possui afinidades distintas com os elementos voláteis emanados pela fruta, durante o tempo de medidas. A comparação da resposta elétrica dos sensores foi realizada por meio do monitoramento de um resistor elétrico ($47,0k\Omega \pm 5,0\%$), como testemunha, que estava no interior da câmara e conectado a um dos canais do sistema eletrônico.

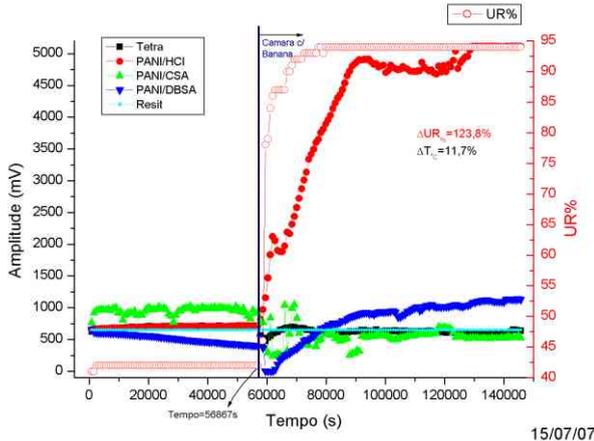


Fig. 4 - Resposta dos quatro diferentes sensores (Tetranilina (■); Pani/HCl (●), Pani/CSA (▲) e Pani/DBSA (▼)), ao processo de amadurecimento da fruta. O quinto sensor utilizado para monitorar todo o processo, foi um resistor no valor de $47k\Omega \pm 5,0\%$ (♦). A umidade relativa (%) foi monitorada no mesmo tempo (○).

A instrumentação eletrônica utilizada possibilitou monitorar todo processo continuamente, bem como estabelecer que todos os sensores, com diferentes valores de resistência elétrica $[Q]$, tenham uma mesma linha de base (LB). O valor em tensão, utilizado para LB foi de (650 mV).

Conclusões

A eletrônica desenvolvida para aquisição de dados, leitura e tratamento do sinal permitiram acoplar cinco sensores desenvolvidos por meio da técnica de formação de trilhas de grafite sobre papel vegetal, utilizando filmes ultrafinos de polianilina e tetranilina condutoras como camada ativa de sensores químicos de baixo custo e descartáveis. A resposta elétrica dos sensores aos voláteis orgânicos emitidos pela banana, durante seu amadurecimento, mostrou que o sistema tem grande potencial para estabelecimento de um método para indicação do parâmetro da fruta.

Referências

- BAKKER, E.; TELTING-DIAZ, M. Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 74, n. 12, p. 2781-2800, 2002.
- DE MELO, C. P.; NETO, B. B.; DE LIMA, E. G.; DE LIRA, L. F. B.; DE SOUZA, J. E. G.. Use of conducting polypyrrole blends as gas sensors. **Sensors and Actuators B Chemical**, Lausanne, v. 109, p. 348- 354, 2005.
- FENG J.; MACDIARMID, A. G. Sensors Using Octaaniline for Volatile Organic Compounds. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 102, p. 1304-1305, 1999.
- GREGORY, R. V.; KIMBRELL, W. C.; KUHN, H. H. Conductive Textiles. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 28, p. C823-C835, 1989.
- HOHNHOLZ, D.; OKUZAKI, H.; MACDIARMID, A. G. Plastic Electronic Devices Through Line Patterning of Conducting Polymers. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 15, n. 1, p. 51-56, 2005.
- HATFIELD, J. V.; CHUCH, H-T. A real-time data acquisition system for a hand-held electronic nose (H2EN). **Sensors and Actuators B Chemical**, Lausanne, v. 83, p. 262-269, 2002.
- LLOBET, E.; HINES, E. L.; GARDNER, J. W.; FRANCO, S. Non-destructive banana ripeness determination using a neural network-based electronic nose. **Meas. Sci. Technol.**, Bristol, v. 10, p. 538-548, 1999.
- PILETSKY, S. A.; TURNER, A. P. F. Electrochemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Polymers, **Electroanalysis**, New York, v. 14, n. 5, p. 317-323, 2002.
- ROSA, G. R. da. et al. **Anuário Brasileiro da Fruticultura 2006**. [S.l.]: Gazeta Santa Cruz, 2006. 136 p.
- SILVA, S. O. Cultivares de banana para exportação. In.: ZILTON, J. M. C. (Org.). **Banana produção: aspectos técnicos**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 2000. p. 30-38.
- SNOPOK, B. A.; KRUGLENKO, I.V. Multisensor Systems for Chemical Analysis: State-of-the-Art in Electronic Nose Technology and New Trends in Machine Olfaction. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 418, p. 21-41, 2002.
- SUZUKI, H. Advances in the microfabrication of electrochemical sensors and systems. **Electroanalysis**, New York, v. 12, n. 9, p. 703-715, 2000.
- WEETALL, H. H. Chemical Sensors and Biosensors, Update, What, Where, When and How" (Editorial Contribution). **Biosensors & Bioelectronics**, Essex, v. 14, p. 237242, 1999.
- Comitê de Publicações** Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz
Membros: Dra. Débora Marcondes B. P. Milori, Dr. João de Mendonça Naime, Dr. Washington Luiz de Barros Melo, Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior
- Expediente** Revisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Valentim Monzane

Comunicado Técnico, 90

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 3374 2477
Fax: 16 3372 5958
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição
1a. impressão 2007: tiragem 300