

Conceitos e Aplicações da Instrumentação para o Avanço da Agricultura

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP - Brasil



João de Mendonça Naime
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Paulo Estevão Cruvinel
Ladislau Martin Neto
Sílvia Crestana

Embrapa

Instrumentação

Conceitos e Aplicações da Instrumentação para o Avanço da Agricultura

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Conceitos e Aplicações da Instrumentação para o Avanço da Agricultura

Embrapa
Brasília, DF
2014

Exemplares dessa publicação
podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452

Caixa Postal 741

CEP 13560-970 – São Carlos (SP)

Fone: (16) 2107-2800

Fax: (16) 2107-2902

<https://www.embrapa.br/instrumentacao>

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: *João de Mendonça Naime*

Secretária-executiva: *Valéria de Fátima Cardoso*

Membros:

Valéria de Fátima Cardoso

Cinthia Cabral da Costa

Elaine Cristina Paris

Maria Alice Martins

Cristiane Sanchez Farinas

Membro Suplente: Paulo Renato Orlandi Lasso

Supervisão editorial: *Valéria de Fátima Cardoso*

Normalização bibliográfica: *Renato Ritto* – Tikinet

Projeto gráfico: *Giovana Paolini*

Tratamento de ilustrações: *Bruna Orkki* – Tikinet

Capa: *Valentim Monzane*

Editoração eletrônica: *Aline Maya* – Tikinet

1ª edição

1ª impressão (2014): tiragem 300 exemplares

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Instrumentação

C744 Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura/
João de Mendonça Naime... [et al.], editores técnicos. – Brasília, DF:
Embrapa, 2014.

412 p. : il. color. ; 19 cm x 25 cm.

ISBN 978-85-7035-429-7

1. Instrumentação. 2. Nanotecnologia. 3. Agricultura de precisão.
4. Solo – Manejo e conservação. 5. Água – Manejo e conservação.
6. Agroenergia. 7. Meio ambiente. 8. Pós-Colheita. I. Naime, João de
Mendonça. II. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. III. Silva, Wilson Tadeu
Lopes da. IV. Cruvinel, Paulo Estevão. V. Martin-Neto, Ladislau VI. Crestana,
Sívio.

CDD (21. ed.) 681.763

© Embrapa 2014

Editores Técnicos

João de Mendonça Naime

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Wilson Tadeu Lopes da Silva

Paulo Estevão Cruvinel

Ladislau Martin-Neto

Sílvio Crestana

Autores

Adolfo Posadas

Físico, Dr., Pesquisador
CIP Centro Internacional de La
Papa, Peru

Adonai Gimenez Calbo

Engenheiro-agrônomo, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Aida Bebechibuli Magalhães

Física, Dra., Bolsista
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Aline Segnini

Química, Dra., Bolsista
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Bruno Spolon Marangoni

Físico, Dr., Professor
Universidade Federal de São
Carlos
São Carlos (SP)

Carlos Manoel Pedro Vaz

Físico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Caue Ribeiro

Engenheiro de Materiais, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Cinthia Cabral da Costa

Engenheira-agrônoma, Dra.,
Pesquisadora
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Cristiane Sanchez Farinas

Engenheira Química, Dra.,
Pesquisadora
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Daniel Souza Corrêa

Engenheiro de Materiais, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Física, Dra., Pesquisadora
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Douglas de Britto

Químico, Dr., Pesquisador
Embrapa Semiárido
Petrolina (PE)

Elaine Cristina Paris

Química, Dra., Pesquisadora
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Gustavo Nicolodelli

Físico, Dr., Bolsista
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Jader de Souza Cabral

Físico, Dr., Professor
Universidade Federal de
Uberlândia
Uberlândia (MG)

Joaquim José Martins Guilhoto

Economista, Dr., Professor
Universidade de São Paulo
São Paulo (SP)

João de Mendonça Naime
Engenheiro Eletricista, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

José Dalton Cruz Pessoa
Físico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

José Manoel Marconcini
Engenheiro de Materiais, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Ladislau Martin-Neto
Físico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Lucimara Aparecida Forato
Química, Dra., Pesquisadora
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Luiz Alberto Colnago
Farmacêutico e Bioquímico, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Engenheiro de Materiais, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Marcos David Ferreira
Engenheiro-agrônomo, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Maria Alice Martins
Engenheira Química, Dra.,
Pesquisadora
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Michelle Matos Horta Tenca
Cientista da Computação, Dra.,
Bolsista
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Odílio Benedito Garrido Assis
Físico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Paulino Ribeiro Villas-Boas
Físico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Paulo Estevão Cruvinel
Engenheiro Eletricista, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior
Engenheiro Eletricista, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Poliana Cristina Spricigo
Engenheira-agrônoma, Doutoranda,
Bolsista
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Rafael Frederico Fonseca
Engenheiro Eletricista,
Doutorando, Bolsista
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Rafael Vieira de Sousa
Engenheiro Eletricista, Dr.,
Professor
Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos da USP
Pirassununga (SP)

Ricardo Yassushi Inamasu
Engenheiro Mecânico, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

**Rosângela Donizete Perpétua
Buzon Pirola**
Bióloga, Dra., Docente
Escola Maria Peregrina
São José do Rio Preto (SP)

Rubens André Tabile
Engenheiro Agrícola, Dr., Professor
Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo
São Carlos (SP)

Rubens Bernardes-Filho
Físico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Sérgio da Costa Saab
Físico, Dr., Professor
Universidade Estadual de Ponta
Grossa
Ponta Grossa (PR)

Silvio Crestana
Físico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Victor Bertucci Neto
Engenheiro Eletricista, Dr.,
Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Washington Luiz de Barros Melo
Físico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Wilson Tadeu Lopes da Silva
Químico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
São Carlos (SP)

Apresentação

Este livro compila boa parte dos resultados gerados pela equipe da Embrapa Instrumentação e alguns parceiros, na história de 30 anos deste Centro de Pesquisa. Na elaboração dos capítulos, procurou-se valorizar tanto a fundamentação teórica como os casos de aplicação para, ao final, obter-se um equilíbrio necessário que tornasse a leitura mais acessível a um leitor não especializado nos temas, mas com conhecimento básico em ciências e/ou engenharias.

Assim, esta leitura torna-se bastante interessante aos profissionais e estudantes que tenham interesse no conhecimento do desenvolvimento de instrumentação, métodos e processos, aplicados às questões de interesse agrícola, como a agricultura de precisão, meio ambiente, manejo e conservação do solo e da água, pós-colheita, novos materiais (incluindo nanoestruturados), entre outros.

Cabe ao corpo de pesquisadores e demais profissionais da Embrapa Instrumentação, a continuidade dos trabalhos para o desenvolvimento da agropecuária tropical. Para isto, deve-se trabalhar pela busca do conhecimento das diversas ciências e engenharias e aplicá-los à agricultura. Deve-se pensar também no uso de ferramentas de prospecção de demandas do setor produtivo, bem como de socioeconomia e avaliação de impacto, para então gerar os novos conhecimentos e tecnologias, como estes que são apresentados neste livro e que expressam parte do presente e, porque não dizer, futuro da agricultura brasileira.

Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Chefe Geral da Embrapa Instrumentação

Prefácio

Este livro registra, em parte, alguns dos resultados e dos temas de trabalho que estão em diferentes estágios de desenvolvimento na Embrapa Instrumentação. A coletânea de trabalhos integra o conjunto de ações em comemoração aos trinta anos de nosso centro de pesquisa. Comemorar datas especiais faz parte das mais antigas tradições da humanidade.

Os eventos ocorridos no passado são celebrados, de tempos em tempos, quase sempre para reavivarmos a memória, de forma a jogar luz em momentos marcantes. São ocasiões propícias para olhar para o passado e avaliar como os fatos se sucederam. O tempo dilui as tensões de outrora e nos deixa mais à vontade para analisar o momento passado sem a componente passional de então, permitindo-nos enxergar acertos e equívocos, além das escolhas feitas para tomar decisões, sucessos e infortúnios e, por que não, também alegrias e tristezas.

Em 1984, foi criada a Unidade de Apoio à Pesquisa e Desenvolvimento em Instrumentação Agropecuária (UAPDIA), que contava com um reduzido quadro de funcionários (composto basicamente de físicos e engenheiros eletrônicos) que deveriam dar suporte à manutenção de equipamentos de laboratório e a projetos de pesquisa de toda a Embrapa. A criação e o estabelecimento dessa unidade teve apoio estratégico de algumas pessoas de visão da empresa, ao mesmo tempo em que era um fato intrigante, provocando questionamentos sobre como inserir esse tema na agropecuária.

O tema instrumentação é bastante geral, tendo intersecção com várias áreas do conhecimento, sendo bastante claro nos dias de hoje. Mais interessante é observar que, na verdade, a Embrapa, como acontece em toda instituição dinâmica e atuante, já estava passando por grandes transformações, ampliando os temas de pesquisa de forma que houvesse trabalhos cada vez mais interdisciplinares.

No início dos anos 1990, a então UAPDIA transformou-se em Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária (NPDIA) e, posteriormente, em Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento em Instrumentação Agropecuária (CNPDIA). Um grande salto institucional que trouxe enorme responsabilidade. Havia por volta de 35 funcionários (menos de 20 pesquisadores) e uma forte demanda, em escala nacional, por novas tecnologias, metodologias, produtos e serviços.

Em 18 de dezembro de 1994, já com o status de centro nacional de pesquisa, a Embrapa Instrumentação comemorava seus 10 anos. Neste momento, este centro de pesquisa já mostrava pioneirismo em diversas frentes, desde a manutenção de equipamentos de laboratório (algo bastante desafiador devido à infraestrutura de serviços do país na época), à aplicação inovadora em nível mundial de técnicas de tomografia de Raios X e Gama aplicadas em solos, com posterior desdobramento em equipamentos comerciais e metodologias de uso.

A aplicação de Técnicas de Ressonância Magnética Nuclear em espectroscopia e imagens também ganhou destaque, além de uma variedade de equipamentos que foram sendo repassados à produção, tais como detector de prenhez em bovinos e equinos, congelador de embriões, medidor não destrutivo de teor de óleo em sementes, tomógrafo de campo e medidor de tamanho de partículas de solo, entre outros, e programas de computador para análise de raízes, cobertura vegetal e sementes, por exemplo. Essas técnicas e equipamentos já foram em parte descritos, mesmo que de forma embrionária, nas publicações do livro *Instrumentação Agropecuária: contribuições no limiar do novo século*¹, dos anais do primeiro Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária (Siagro), em 1996, e do segundo, em 1998. Dessa época, até hoje, várias mudanças aconteceram na Embrapa Instrumentação.

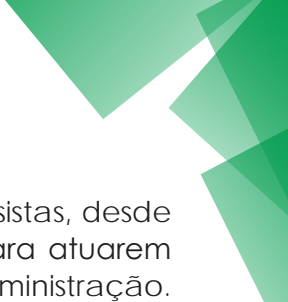
A Embrapa instituiu também o programa dos laboratórios virtuais no exterior (Labex), pelos quais pesquisadores sêniores da Embrapa são encaminhados para centros de excelência no exterior, com vistas ao estreitamento das relações técnico-científicas entre pesquisadores da Embrapa e de seus pares estrangeiros. Por meio desse programa, três pesquisadores da Embrapa Instrumentação já estiveram em missões de dois anos no exterior, sendo dois coordenadores nos Estados Unidos e um que hoje se encontra na Alemanha, trabalhando em instrumentação para fenotipagem de plantas.

A Embrapa Instrumentação também tem participado ativamente da gestão da corporação. Silvio Crestana foi diretor-presidente entre janeiro de 2005 e junho de 2009; Edilson Fragalle foi chefe da Assessoria de Comunicação Social (ACS) entre fevereiro de 2005 e julho de 2009, Paulo Cruvinel foi chefe da Secretaria de Gestão Estratégia (SGE) entre 2013 e 2014 e Ladislau Martin Neto é diretor de P&D desde dezembro de 2012.

À equipe original, composta de pesquisadores nas áreas de Física, Engenharias Elétrica, Eletrônica e Mecânica, além de Farmácia e Bioquímica, foram adicionados outros nas áreas de Agronomia, Química, Engenharia

Química e Engenharia de Materiais. A Embrapa Instrumentação possui 87 empregados, dos quais 30 são pesquisadores, todos com doutorado ou pós-doutorado, além de uma equipe de apoio altamente qualificada. Essa massa crítica

¹ CRESTANA, S.; CRUVINEL, P.E.; MASCARENHAS, S.; BISCEGLI, C. I.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L.A. (Eds.) **Instrumentação agropecuária: contribuições no limiar do novo século**. Brasília, DF: Embrapa, 1996. 291 p.



também atrai jovens talentos, e assim, cerca de 300 estagiários e bolsistas, desde iniciação científica até pós-doutorado, são contratados por ano para atuarem nas mais diversas áreas de pesquisa, transferência de tecnologia e administração.

A Embrapa Instrumentação conta hoje com 18 laboratórios, nos mais variados temas em agricultura de precisão, agroenergia, manejo e conservação do solo e da água, meio ambiente, nanotecnologia e pós-colheita. O centro de pesquisa também sedia o Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) e, mais recentemente, construiu, conjuntamente e em área cedida pela Embrapa Pecuária Sudeste, também em São Carlos, o Laboratório de Referência Nacional em Agricultura de Precisão (Lanapre).

Os recursos financeiros envolvidos nas pesquisas se tornaram substancialmente maiores ao longo do tempo. Essa estrutura toda possibilitou o desenvolvimento de várias tecnologias, métodos e processos, com diversos repasses para produção, inclusive tecnologias de saneamento rural, como a Fossa Séptica Biodigestora, que ganhou prêmios nacionais e internacionais, que possui mais de 6 mil unidades instaladas em todo o Brasil, como tecnologia social.

Entretanto, os desafios não param. Deve ser lembrado que, nesse período, houve uma revolução nas comunicações, principalmente com o advento da Internet, que propiciou movimentos econômicos, sociais, educativos, científicos e culturais em escala global. Esses movimentos favorecem o desenvolvimento de parcerias de forma mais intensa e os resultados podem ser mais rápidos e eficientes.

Mas as questões impostas em caráter global também ficaram mais evidentes, trazendo mais e mais desafios para a pesquisa. Como produzir alimentos de forma sustentável, econômica e ambiental, protegendo florestas e produzindo alimentos e sustento para as populações que deles dependem? Como devem ser manejadas as culturas de forma responsável quanto às questões hídricas? O que fazer com os descartes e resíduos agroindustriais em geral? Como as mudanças climáticas podem afetar a produção agrícola brasileira? Como gerar, buscar e processar as informações, cada vez mais acessíveis neste novo mundo da Internet?

Essas questões já estão postas e fazem parte deste novo presente. Agora, quando novamente nos deparamos com o passado, que nos parecia tão presente em 1994, percebemos quantas coisas mudaram a nossa volta, exceto, talvez, por aquela chama que continua a nos desafiar e nos fazer olhar novamente para o futuro.

Editores Técnicos

Sumário

Introdução	15
Capítulo 1. Tomografia computadorizada de raios X ou gama.	19
Carlos Manoel Pedro Vaz, Sílvio Crestana, João de Mendonça Naime, Paulo Estevão Cruvinel	
Capítulo 2. Aplicações agroambientais das técnicas fotônicas	47
Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Paulino Ribeiro Villas-Boas, Gustavo Nicolodelli, Aida Bebechibuli Magalhães, Jader Cabral, Bruno Marangoni, Aline Segnini, Michelle Matos Horta Tenca, Ladislau Martin-Neto	
Capítulo 3. Aplicações do efeito fototérmico e de ondas térmicas no ambiente agrícola	77
Washington Luiz de Barros Melo	
Capítulo 4. Aplicações da ressonância magnética nuclear e eletrônica no agronegócio	127
Luiz Alberto Colnago, Sérgio da Costa Saab, Lucimara Aparecida Forato, Wilson Tadeu Lopes da Silva, Rubens Bernardes-Filho, Ladislau Martin-Neto	
Capítulo 5. Perspectivas da instrumentação para análise e desenvolvimento de novos materiais aplicados ao agronegócio	151
Caue Ribeiro, Odílio Benedito Garrido Assis, Douglas de Britto, José Manoel Marconcini, Maria Alice Martins, Marcos David Ferreira, Poliana Cristina Spricigo, Daniel Souza Correa, Elaine Cristina Paris, Luiz Henrique Capparelli Mattoso	
Capítulo 6. Sistemas biológicos simplificados aplicados ao Saneamento Básico Rural	177
Wilson Tadeu Lopes da Silva	

Capítulo 7. Desenvolvimentos em fermentação em estado sólido para produção de enzimas de interesse agroindustrial . . . 211

Cristiane Sanchez Farinas, Rosangela Donizete Perpetua
Buzon Pirota, Rafael Frederico Fonseca, Victor Bertucci Neto

Capítulo 8. Sensores para líquidos e gases 243

Adonai Gimenez Calbo, Daniel Souza Corrêa,
Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.

Capítulo 9. Sensores para medir firmeza e hidratação vegetal desenvolvidos na Embrapa 283

Adonai Gimenez Calbo

Capítulo 10. Instrumentação na pós-colheita de frutas e hortaliças 305

Marcos David Ferreira

Capítulo 11. Instrumentação em máquinas agrícolas 317

Ricardo Yassushi Inamasu, Rafael
Vieira de Sousa, Rubens André Tabile

Capítulo 12. Gestão da pesquisa de soluções mecânicas para o agronegócio – estudo de caso: desenvolvimento de um decortificador de castanha-de-cutia 343

José Dalton Cruz Pessoa, Odílio Benedito Garrido Assis

Capítulo 13. Modelagem e simulação 359

Paulino Ribeiro Villas-Boas, Silvio Crestana, Adolfo Posadas

Capítulo 14. Impactos socioeconômicos mensurados pela matriz de insumo-produto 389

Cinthia Cabral da Costa, Joaquim José Martins Guilhoto

Introdução

Neste livro, procuramos mostrar algumas das técnicas e metodologias que geraram e estão gerando diversas aplicações em novas tecnologias e processos. Não se tem o interesse em esgotar os respectivos assuntos, mas localizar o leitor nas diferentes áreas de conhecimento e suas inter-relações, que caracterizam um centro multidisciplinar como a Embrapa Instrumentação. Procurou-se também realçar os aspectos de aplicação no “Agro” que as diferentes ferramentas possibilitam. Caso o leitor tenha o interesse em se aprofundar no tema, todos os capítulos apresentam uma grande lista de referências, além, claro, de o leitor poder entrar em contato direto com o(s) autor(es).

No Capítulo 1, “Tomografia computadorizada de raios-x ou gama”, são comentados os avanços na área de tomografia, inclusive em relação às aplicações de interesse para a Agricultura em geral, com análises não invasivas de amostras de solo, plantas, troncos de madeiras e sementes.

Os trabalhos resultantes de “Aplicações agroambientais das técnicas fotônicas” podem ser vistos no Capítulo 2, desde análises de espectroscopia de FTIR e NIRS, absorção e reflectância de Luz UV-Visível, até aplicações da fluorescência. Também são mostrados trabalhos com imagens de fluorescência e espectroscopia por plasma induzido por laser (LIBS), com aplicações em solos, plantas e pescados.

Já no Capítulo 3 são descritos os avanços obtidos em “Aplicações do efeito fototérmico e de ondas térmicas no ambiente agrícola” com a apresentação de diferentes técnicas de espectroscopia para monitorar processos de compostagem, analisar amostras de solos, de café torrado e modo.

No Capítulo 4, “Aplicações da ressonância magnética nuclear e eletrônica no agronegócio” são descritas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tais como espectroscopia de baixa e alta resolução, e de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), imagens de RMN, bem como resultados práticos voltados à agropecuária, referentes a solos, sementes, óleo e carne bovina.

O Capítulo 5, que possui o título “Perspectivas da Instrumentação para análise e desenvolvimento de novos materiais aplicados ao agronegócio”, apresenta as técnicas de caracterização de materiais como a difração de raios-x, a espectroscopia de uv-visível, análises térmica e mecânica e exemplos desenvolvidos de aplicações como língua eletrônica, revestimento comestível de frutas e materiais a partir de nanofibras.

As importantes contribuições da Embrapa Instrumentação para o Saneamento Rural, Fossa Séptica Biodigestora e Jardim Filtrante, são descritas no Capítulo 6, “Sistemas biológicos simplificados aplicados no Saneamento Básico Rural”.

Uma área relativamente recente na Embrapa Instrumentação é a de “Desenvolvimentos em fermentação em estado sólido para produção de enzimas de interesse agroindustrial”, apresentada no Capítulo 7, no qual é mostrado o grande potencial existente no cultivo de fungos para a fabricação de vários tipos de enzimas que podem ser usadas para a produção de combustíveis, biorrefinarias, alimentos e medicamentos, além da aplicação de técnicas de instrumentação e automação de reatores.

Quanto ao Capítulo 8, “Sensores para líquidos e gases”, são descritos diversos tipos de dispositivos, tais como condutométricos e químicos em geral, sensor de diedro e de núcleo, além do “Irrigás”, marca registrada pela Embrapa. Também são apresentados nanossensores para gases, baseados nos princípios da força atômica, eletrodos interdigitados e suas aplicações.

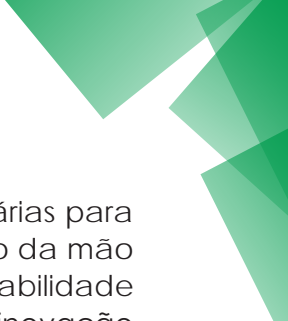
A área de pós-colheita é contemplada com os Capítulos 9 e 10, e “Instrumentação para pós-colheita – sensores para medir firmeza e hidratação vegetal” e “Instrumentação na pós-colheita de frutas e hortaliças” respectivamente, com descrição de resultados em instrumentação, equipamentos e máquinas voltados para sensores na medição de firmeza e hidratação vegetal, e frutas e hortaliças.

No Capítulo 11, “Instrumentação em máquinas agrícolas” e Capítulo 12, “Gestão da pesquisa de soluções mecânicas para o agronegócio – estudo de caso: desenvolvimento de um decorticador de castanha de cutia”, são mostradas diferentes contribuições em mecanização agrícola para produtores rurais em diferentes escalas de produção, com máquinas, equipamentos, coleta automática de dados, georreferenciamento e agricultura de precisão.

Algumas técnicas e metodologias de “Modelagem e simulação”, tais como redes complexas e multifractais, são mostradas no Capítulo 13, juntamente com exemplos de aplicação em solos e pragas em plantas.

O Capítulo 14, “Impactos socioeconômicos mensurados pela matriz insumo-produto”, apresenta como avaliar economicamente alguns dos resultados de pesquisa, mostrando a importância desse critério em pesquisas aplicadas, visando futura adoção pelo setor produtivo.

Integração e interdisciplinaridade são dois fios condutores dessa história de três décadas, traduzida nas contribuições deste livro. O grupo de então jovens pesquisadores, analistas, técnicos e assistentes hoje mescla experiência e juventude, com sonhos materializados em soluções tecnológicas, metodologias, serviços e resultados que ajudam a melhorar o desempenho da agropecuária.



Automação e instrumentação a cada dia são mais necessárias para que o país se mantenha competitivo, devido à escassez e ao custo da mão de obra no campo, ao mesmo tempo em que se busca sustentabilidade econômica, social e ambiental. O desafio passa pela ciência, pela inovação e pelo mercado, para que a sociedade brasileira receba os benefícios do líder em agricultura tropical. É nesse sentido que esta obra foi planejada.

Capítulo 1

Tomografia computadorizada de raios X ou gama

Carlos Manoel Pedro Vaz, Sílvio Crestana,
João de Mendonça Naime, Paulo Estevão Cruvinel

1. Introdução

A tomografia computadorizada (TC) de raios X ou gama é uma técnica que permite a visualização e a medida de parâmetros físicos do interior de materiais sem destruí-los, ou seja, é uma técnica não destrutiva de caracterização morfológica e medida de propriedades físicas de amostras e materiais. É, assim, uma excelente ferramenta não invasiva para a caracterização da estrutura e de estudos de processos dinâmicos em materiais de diversos tipos e composições, como amostras biológicas, minerais, tanto de materiais porosos como de líquidos. É uma técnica baseada na atenuação de radiação ionizante pela matéria e na reconstrução matemática de projeções radiológicas do objeto em estudo em diversas direções, sendo que as seções transversais reconstruídas (imagens) do objeto podem ser combinadas para a visualização tridimensional do mesmo. A Figura 1 apresenta um esquema ilustrativo do princípio da técnica e dois exemplos de imagens obtidas.

Sua utilização mais difundida e de impacto na sociedade tem sido no diagnóstico médico, no qual a técnica foi primeiramente introduzida e é mundialmente conhecida, sendo que a sua criação trouxe imensuráveis benefícios e melhorias na qualidade de vida da população, tanto que já em 1979 houve grande reconhecimento com o agraciamento do Prêmio Nobel de Medicina aos seus criadores. Em outras áreas correlatas à área médica, como a veterinária e a biomedicina, a tomografia tem sido também utilizada, mas o alto custo desses equipamentos tem inibido a sua utilização de forma mais

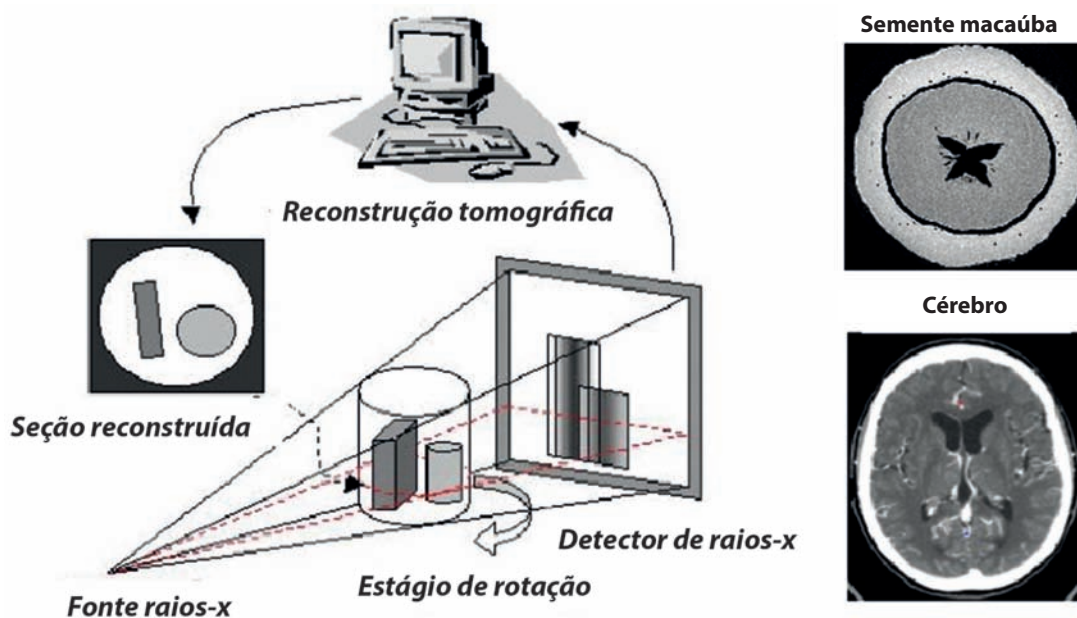


Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de aquisição de imagens tomográficas.

abrangente em outras áreas, como a ciência dos materiais, botânica, zoologia, geologia, solos, eletrônica, mecânica, odontologia e farmácia.

Visando a criação de alternativas aos equipamentos médicos comerciais disponíveis, alguns grupos de pesquisa no Brasil e em outros países têm se dedicado ao desenvolvimento de equipamentos customizados para diversas aplicações, como a ciência do solo, fisiologia de plantas, geologia e paleontologia, dentre outras. Particularmente na área de ciência do solo, houve grande avanço na utilização da tomografia computadorizada para o estudo de processos de infiltração de água no solo e de medida de propriedades como a densidade, a umidade e a porosidade. Esses trabalhos foram pioneiramente desenvolvidos na década de 1980 por Petrovic et al. (1982), Hainsworth e Aylmore (1983) e Crestana et al. (1985). No Brasil, liderados pelo Dr. Sílvio Crestana, um grupo de pesquisadores da Embrapa Instrumentação Agropecuária iniciou trabalhos para o desenvolvimento de equipamentos simples, com preços muito inferiores aos comerciais e dedicados a estudos na área agrícola, como da caracterização de solos e avaliação de processos relacionados à irrigação, à erosão, à compactação, à germinação de sementes, dentre outros. Depois de mais de duas décadas de pesquisas nessa área, o grupo da Embrapa Instrumentação Agropecuária desenvolveu um tomógrafo de raios gama de primeira geração com resolução milimétrica, um tomógrafo de raios-X com resolução micrométrica, um tomógrafo de raios gama para uso em campo (portátil) e um tomógrafo de raios gama

portátil com arquitetura de feixe em leque (segunda geração), que diminui para alguns minutos o tempo para aquisição de uma imagem, que é de algumas horas para os equipamentos de primeira geração (Figura 2). Mais detalhes da construção desses equipamentos podem ser encontrados em Macedo et al. (2007).



Foto: Arquivo Embrapa Instrumentação.

Figura 2. Tomógrafos da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Mesmo com essas desvantagens relacionadas ao tempo de aquisição das imagens, um grande número de trabalhos de pesquisa, teses e trabalhos científicos foi gerado com o desenvolvimento desses equipamentos. A Tabela 1 descreve a cronologia desses desenvolvimentos, bem como alguns trabalhos publicados, tipos de aplicações e estudos realizados, com foco principal em problemas relacionados à ciência do solo, germinação de sementes, madeiras e outros. Em um outro esforço, no sentido da popularização da técnica da tomografia na ciência agrária, o grupo da Embrapa construiu equipamentos de tomografia para outros grupos de pesquisa, como o da Universidade Federal de Pelotas (UFPel) e o do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (Cena-USP), no intuito de que a mesma pudesse ser acessada e utilizada em projetos de pesquisa visando a solução de problemas na área de física e manejo dos solos, principalmente. Em uma publicação recente, Pires et al. (2010) apresenta uma revisão de literatura detalhada dos 25 anos de contribuições dos grupos brasileiros de tomografia computadorizada e destaca o pioneirismo do grupo da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Tabela 1. Desenvolvimentos e algumas aplicações do grupo de tomografia da Embrapa Instrumentação e parceiros.

Ano	Tipo	Publicações	Desenvolvimento/ aplicação
1985	Metodologia	Crestana (1985) Crestana et al. (1985)	Medida da densidade e da umidade dos solos; germinação de sementes
1987	Instrumentação	Crestana et al. (1986) Cruvinel, (1987) Cruvinel et al. (1990)	Minitomógrafo
1989	Metodologia	Crestana et al. (1992) Vaz (1989) Vaz et al. (1989)	Estudos da compactação dos solos
1993	Metodologia	Posadas e Crestana (1993)	Infiltração preferencial da água no solo
1994	Instrumentação	Naime (1994)	Tomógrafo de campo
1997	Instrumentação	Biassusi et al. (1999) Cassaró (1994)	Tomografia de duplo feixe
1997	Instrumentação	Macedo (1997)	Desenvolvimento do microtomógrafo
1998	Metodologia	Macedo et al. (1998)	Medidas de selamento superficial solo
2001	Instrumentação	Naime (2001)	Tomógrafo com feixe em leque
2002	Metodologia	Macedo et al. (2002)	Densidade de madeira
2002	Metodologia	Fante-Junior et al. (2002)	Compactação em solo sob pivô central
2003	Metodologia	Cruvinel et al. (2003)	Avaliação de danos por besouros em madeiras
2005	Metodologia	Pedrotti et al. (2005)	Aplicações em sistema de plantio direto
2009	Metodologia	Cruvinel et al. (2009)	Processamento e reconstrução 3D para estudos de fluxo preferencial da água no solo
2011	Metodologia	Vaz et al. (2011) Beraldo et al. (2012)	Distribuição do tamanho de poros de solos Medidas da porosidade de solo em diferentes sistemas de manejo

Mais recentemente, surgiram alternativas comerciais de tomógrafos laboratoriais em uma faixa de preços acessíveis e de menor custo quando comparados aos preços dos equipamentos médicos, com resoluções e características mais favoráveis para a utilização em áreas diferentes das médicas. Esses equipamentos possibilitam a obtenção de imagens tomográficas com resolução de alguns micrometros em amostras de alguns centímetros de diâmetro. O equipamento permite também a obtenção de múltiplas imagens (feixe em cone) e a posterior reconstrução 3D do objeto, além da visualização e navegação no interior da imagem reconstruída com recursos computacionais sofisticados. Nas seções seguintes, serão apresentados diversos resultados e aplicações da técnica de tomografia computadorizada para alguns materiais de interesse do agronegócio.

2 Aplicações da tomografia computadorizada no agronegócio

Logo após o início do uso dos primeiros tomógrafos na área médica, em meados da década de 1970 (AMBROSE, 1973; HOUNSFIELD, 1973), iniciaram-se estudos para se avaliar a aplicabilidade da tomografia em pesquisa de outros materiais e áreas do conhecimento, como na avaliação de materiais arqueológicos (HEINEMANN, 1978), na certificação de materiais (VAINBERG et al., 1982), estudos em solos (CRESTANA et al., 1985; HAINSWORTH; AYLMORE, 1983 e PETROVIC et al., 1982) e árvores (ONOE et al., 1983). Atualmente, a tomografia é uma técnica muito difundida e utilizada em diversas áreas, como na indústria, na caracterização de materiais biológicos, minerais e nos estudos de processos físicos químicos e biológicos. A Tabela 2 e a Figura 3 apresentam uma evolução das publicações (busca realizada na base ISI-Web of Knowledge) em estudos de materiais relacionados às áreas agrícolas e agroindustriais. Observa-se que até o ano 2000 houve um aumento consistente, mas relativamente pequeno, quando comparado com o aumento das publicações ocorridas após esse período e mais significativamente após 2005. Isso se deve ao grande desenvolvimento das tecnologias de raios X, detectores de radiação e sistemas computacionais velozes, que culminou no aparecimento de tomógrafos comerciais de bancada de alta resolução e com custo acessível para a pesquisa pré-clínica e de materiais (STOCK, 2008). Observa-se que as áreas de solos e ossos são as que mais utilizam a TC, sendo, portanto, as que mais se desenvolveram em termos de metodologias de análise e aplicações.

2.1 Aplicações na área de solos

A resolução espacial da imagem e o espectro energético da radiação utilizada são dois parâmetros importantes que definem o tipo de aplicação

e estudo a serem realizados. Em uma escala de resolução milimétrica e com a utilização de raios gama (radiação monoenergética) é possível se quantificar, pela análise das imagens de amostras de solo, a densidade global e umidade dos solos (CRESTANA et al., 1992) e realizar estudos da dinâmica da

Tabela 2. Número de trabalhos publicados com a aplicação da TC na avaliação de materiais de interesse do agronegócio e ambiente (base Scopus e Web of Knowledge).

Ano	Solos	Madeiras	Insetos	Sementes	Alimentos	Ossos
1982-1985	3	0	0	0	0	2
1986-1990	10	0	0	0	0	1
1991-1995	19	0	0	0	1	8
1996-2000	33	6	0	0	0	38
2001-2005	54	17	4	1	5	94
2006-2010	135	55	22	11	18	205
Total	254	78	26	12	24	348

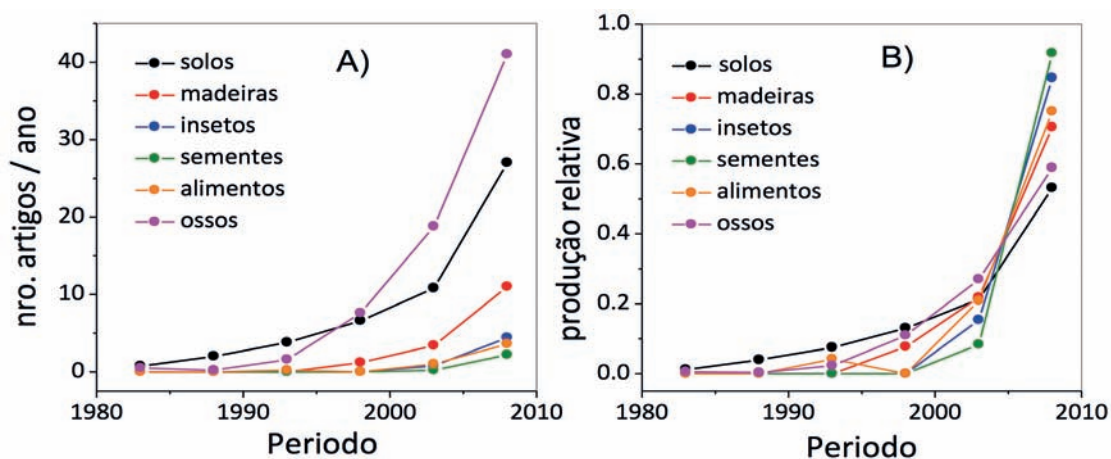


Figura 3. Evolução das publicações utilizando a tomografia em materiais de interesse do agronegócio. Em A) o número de artigos e em B) a produção relativa.

água (CRESTANA et al., 1985), compactação (VAZ et al., 1992), efeitos da densidade na emergência de sementes de milho (REIS et al., 2006), dentre outros. Em Macedo et al. (2007) é apresentada uma síntese dos principais resultados obtidos pelo grupo da Embrapa e seus parceiros na pesquisa de solos com a TC na escala milimétrica, utilizando os equipamentos desenvolvidos pelo grupo.

Como demonstração do potencial de análise qualitativa e quantitativa da TC aplicada a solos, apresentamos a seguir alguns resultados destacados do trabalho de Modolo et al. (2008). A TC em escala milimétrica, obtida pelo tomógrafo de campo com feixe em leque (NAIME, 2001), foi utilizada

para estudar os efeitos sobre a germinação da semente e a emergência da plântula de soja causadas pelas cargas aplicadas pela roda compactadora da semeadora-adubadora, combinadas com a umidade do solo, em sistema de plantio direto. A TC em amostras indeformadas de solo possibilitou quantificar os perfis das densidades média e máxima do solo, permitindo a caracterização da densidade desde a superfície até a profundidade analisada. Tomografias em diferentes alturas das colunas de solo foram realizadas para localizar visualmente as sementes e avaliar as interfaces.

A Figura 4 ilustra algumas imagens tomográficas obtidas para determinação do perfil de densidade do solo na linha de semeadura, para os diferentes teores de água do solo e cargas aplicadas pela roda compactadora.

Nas Figuras 5a, 5b e 5c estão os perfis dos valores médios da densidade média do solo obtida por TC nos teores de água $0,27 \text{ kg kg}^{-1}$, $0,31 \text{ kg kg}^{-1}$ e $0,36 \text{ kg kg}^{-1}$, respectivamente. Nota-se que na superfície do solo os tratamentos U1C4, U2C4 e U3C4, compostos pela maior carga aplicada pela roda compactadora sobre a semente (140 N), tenderam a apresentar os maiores valores de densidade média do solo.

As cargas aplicadas pela roda compactadora elevaram a densidade do solo no plano vertical da linha de semeadura abaixo da profundidade de semeadura, quando comparada com os valores obtidos antes do plantio (MODOLO et al., 2008).

Em uma escala de resolução micrométrica e com a utilização de raios X de tubos (policromáticos) é possível visualizar a macroporosidade, os agregados e partículas individuais dos solos. Além disso, os equipamentos modernos, que utilizam feixe em cone e detector bidimensional fornecem milhares de seções (tomografias) durante uma única aquisição e que podem ser combinadas para a visualização tridimensional das estruturas porosas e de agregados dos solos. Imagens microtomográficas de amostras de solos têm sido utilizadas em estudos de ecologia de solos, para o estudo do efeito das minhocas na qualidade, funcionalidade e serviços ambientais dos solos (BLOUIN et al., 2013; CAPOWIEZ et al., 2011) e diversidade e organização de micróbios no solo (CRAWFORD et al., 2012; NUNAN et al., 2006). A medida da distribuição da macroporosidade pela microtomografia tem sido muito útil em estudos de manejo dos solos (DEURER et al., 2009; KIM et al., 2010; KUMAR et al., 2010), na modelagem do espaço poroso com a avaliação da morfologia e arquitetura tridimensional do solo (KOHNE et al., 2011; MOONEY, KOROSAK, 2009; NGOM et al., 2011), em estudos de processos na interface solo-raiz (CARMINATI et al., 2009; FEENEY et al. 2006) ou solo-água (COSTANZA-ROBINSON et al., 2012; HOPMANS et al., 1992) e do efeito da matéria orgânica na agregação dos solos (ANANYEVA et al., 2013; ZHOU et al., 2012, 2013).

A seguir serão apresentados alguns exemplos de imagens microtomográficas de amostras de solo que ilustram o potencial da técnica para

estudos na área. A Figura 6 apresenta uma sequência de microtomografias de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) com tamanho de amostras variando de 4 cm a 0,5 cm e resolução espacial da imagem de 30 μm a 3 μm . Nas amostras maiores (menor resolução espacial) observam-se bioporos e macroagregados e nas amostras menores (com maior resolução) observam-se os macroporos, microagregados e partículas de areia e silte. Partículas com coeficientes de atenuação muito altos (pontos brancos nas imagens) são devido à partículas de óxidos de ferro, titânio e manganês presentes nas amostras e podem ser identificadas e quantificadas devido aos seus altos contrastes de atenuação comparados com outros minerais, como os aluminossilicatos e o quartzo (VAZ et al., 2011).

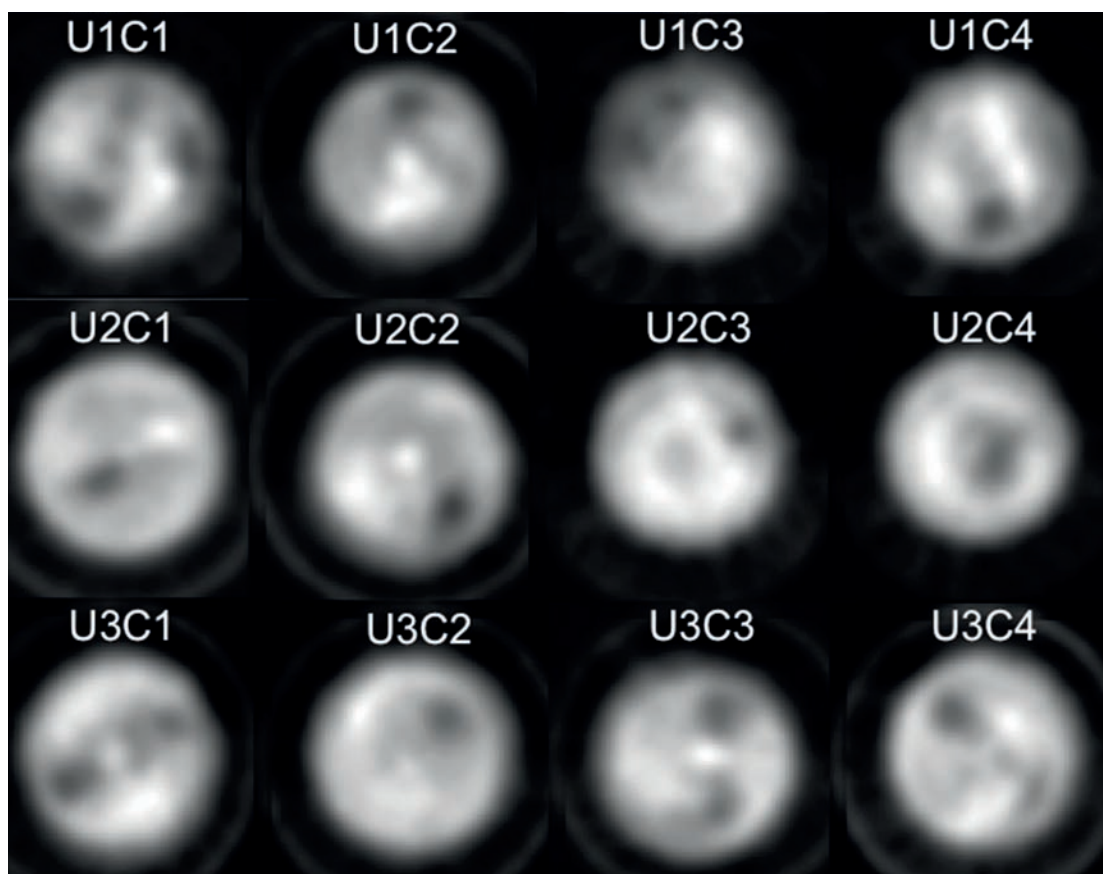


Figura 4. TC de amostras de solo na região da semente, para os diferentes teores de água do solo e cargas aplicadas pela roda compactadora.

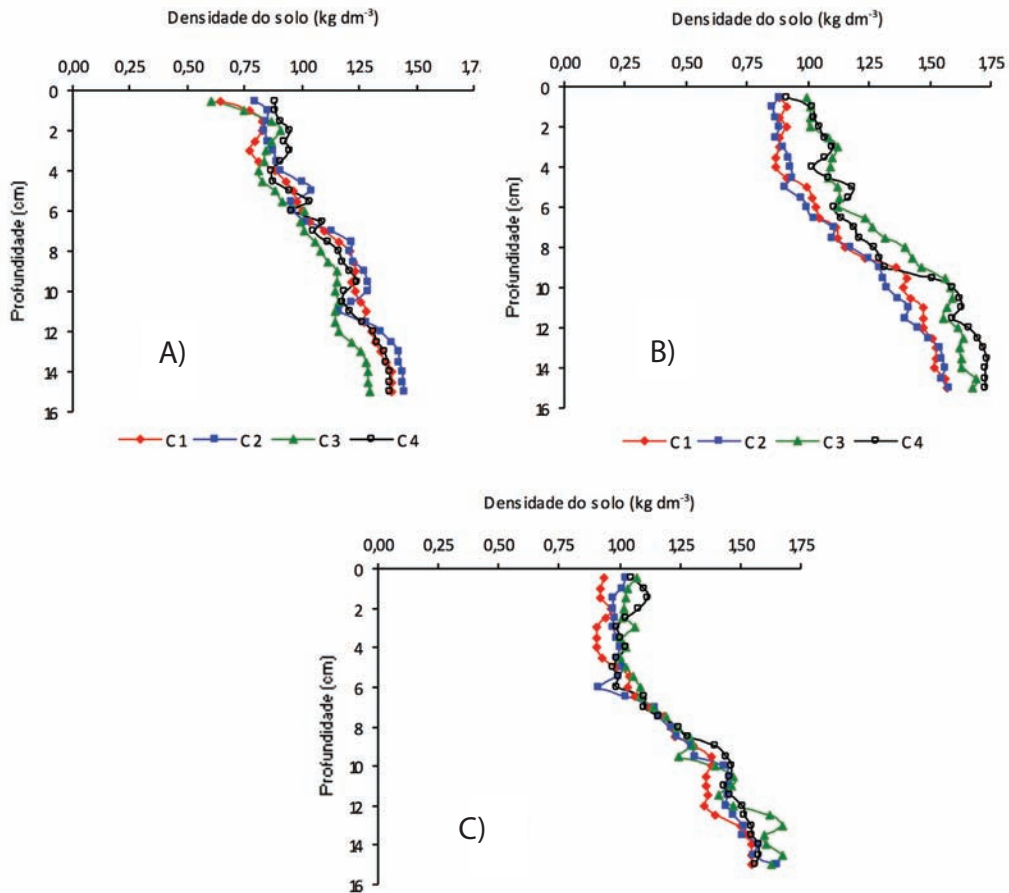


Figura 5. Perfis da densidade média do solo obtida por TC para os teores de água do solo: A) $U = 0,27 \text{ kg kg}^{-1}$; B) $U = 0,31 \text{ kg kg}^{-1}$ e C) $U = 0,36 \text{ kg kg}^{-1}$.

A partir das imagens de tons de cinza (Figura 6) utiliza-se procedimentos de binarização da imagem (KULKARNI et al., 2012), possibilitando a segmentação dos objetos de interesse, por exemplo os poros ou minerais do solo. Nesse caso, é possível se obter a distribuição dos poros do solo, dos agregados ou das partículas de óxidos de Fe, Ti e Mn (VAZ et al., 2011).

Adicionalmente, diagnósticos de parâmetros físicos dos solos têm sido obtidos utilizando-se scanners tomográficos com uma série de métodos de reconstrução de imagens bidimensionais e volumétricas, inclusive com o uso de ferramentas de ambientes de realidade virtual (BOTEGA, 2008; BOTEGA; CRUVINEL, 2007b; BOTEGA; CRUVINEL, 2007a; CRESTANA, 1985; CRUVINEL, 1987; CRUVINEL; BOTEGA, 2009; CRUVINEL et al., 2009; ELBAKRI; FESSLER, 2002; JANG-IL et al., 2009; JEONG et al., 2009; MACEDO, 1997; MACEDO et al., 2002; MINATEL, 2003; NAIME, 1994; NAIME, 2001; PAN, 2008; PEDROTTI et al., 2003; PEREIRA, 2007; VAZ, 1989; VAZ et al., 1989).

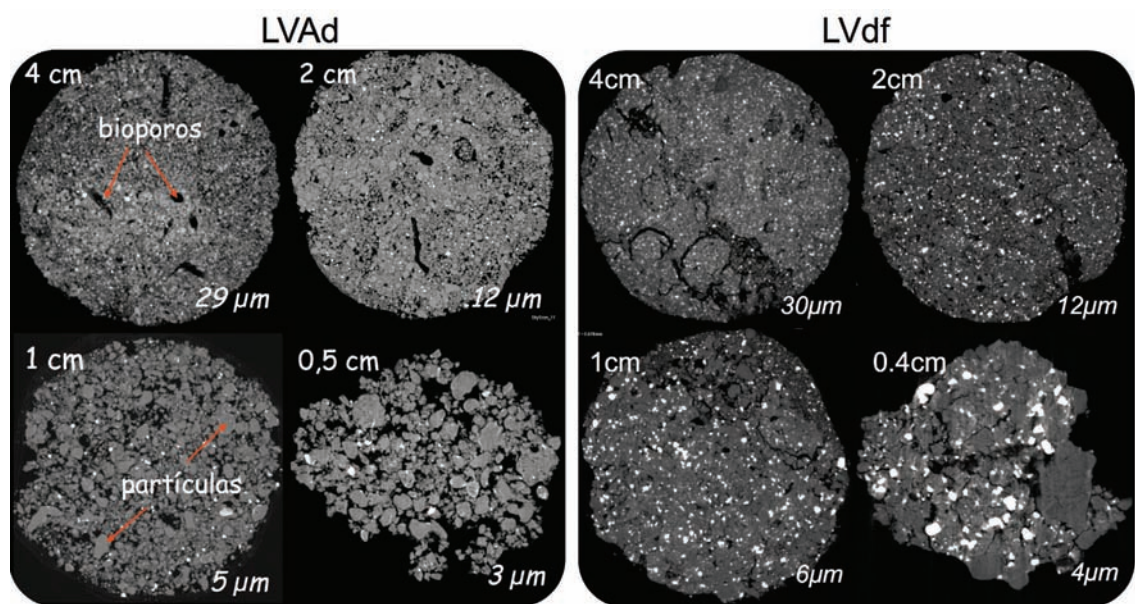


Figura 6. Microtomografias dos solos LVAd e LVdf com diferentes tamanhos de amostras (4 cm a 0,4 cm) e resoluções espaciais das imagens (30 μm a 3 μm).

A realidade virtual nasceu nos anos 1980 com iniciativas creditadas a Bolt e Lanier, sob a necessidade de diferenciar simulações computacionais tradicionais dos mundos sintéticos que começavam a despontar (BOLT, 1980; LANIER, 1984). Desenvolvedores de software e pesquisadores buscaram definir esses novos métodos baseados em suas próprias experiências, tornando-as difundidas. Tecnicamente, o termo relata uma experiência imersiva e interativa baseada em imagens geradas por computadores, renderizadas ou não em tempo real (PIMENTEL; TEIXEIRA, 1995). Sob a perspectiva tecnológica, o objetivo principal da realidade virtual é fazer o participante sentir sua presença no mundo virtual (JACOBSON, 1994).

Na TC, a medida da intensidade de fótons emitida por uma fonte de raios X e a intensidade captada por um detector na outra extremidade da linha de propagação possibilita a determinação da relação de atenuação devido ao objeto que está presente entre a fonte e o detector. Essa relação de atenuação é um dado utilizado para o processo de reconstrução, o qual possibilita a obtenção de um mapa de coeficientes de atenuação linear¹ da secção transversal da amostra em estudo. Cada dado armazenado é, na realidade, uma média de valores que traduzem

¹ Coeficientes de atenuação linear (cm^{-1}). Informação relacionada ao fator de atenuação de raios X ao interagir com a matéria, o qual é função da energia do feixe incidente e da composição elementar da matéria.

a composição do material presente no caminho de propagação do feixe de iluminação.

Muito tem se avançado nas técnicas instrumentais para a aplicação da TC na agricultura, entretanto, uma série de desafios são ainda encontrados e envolvem o estabelecimento de modelos e algoritmos que possam melhorar a qualidade da relação sinal/ruído das projeções tomográficas, a qualidade das imagens e, principalmente, as técnicas de reconstrução multidimensional ou ainda as que possam trazer uma melhor visualização e amigabilidade na interface homem-máquina.

Exemplos de técnicas de processamento para a melhoria da qualidade da imagem e para a visualização 3D de imagens tomográficas são apresentadas a seguir para amostras de um Latossolo Vermelho (146 mm de diâmetro e 100 mm de altura), analisadas no minitomógrafo da Embrapa (energia de 59,9 keV, 150 mm de translação total, 1 mm de passo linear, 180° de rotação total, 1,2° de passo angular e 4 segundos de tempo de contagem por amostra de projeção).

A Figura 7 apresenta uma imagem tomográfica de uma amostra deformada de Latossolo Vermelho, a qual foi reconstruída e filtrada para ganhos em qualidade nas medidas dos coeficientes de atenuação linear (cm^{-1}). Um exemplo de reconstrução volumétrica usando planos interpolados é apresentado na Figura 8.

Na existência de poros conexos, formam-se os chamados caminhos preferenciais (*fingering*), ou seja, trajetos comuns do fluxo de água em solos. Para a caracterização de tais eventos, foram utilizados os processos implementados sobre o sistema de visualização e análise de amostras reconstruídas volumetricamente (Figura 9).

2.2 Aplicações na área de madeiras

A madeira é um material extremamente organizado com características estruturais bem definidas nas diferentes escalas, as quais são importantes para os processos biológicos na madeira viva e para a indústria de processamento. Essas características da micro e nano estrutura incluem a presença e a distribuição de diferentes tipos de células, como traqueídes, fibras, parênquima longitudinal e radial e vasos, e em uma escala menor, a orientação das paredes das células e microfibrilas que conferem à madeira a resistência elástica e a dureza (MAYO et al., 2010). A microtomografia de raios X é uma técnica poderosa e muito útil para estudos relacionados à caracterização anatômica e de processos industriais da madeira (BELINI et al., 2011), mas é ainda relativamente nova e pouco explorada, apresentando, portanto, grande potencial para aplicações científicas e tecnológicas.

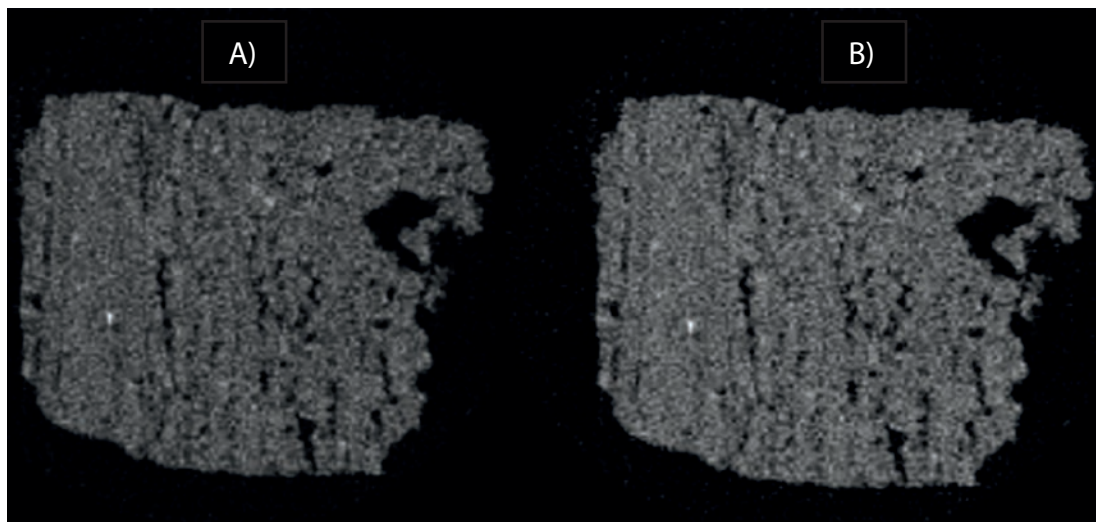


Figura 7. Exemplo de imagem tomográfica obtida por reconstrução bidimensional para uma amostra de latossolo vermelho, em A) imagem ruidosa, em B) imagem filtrada.

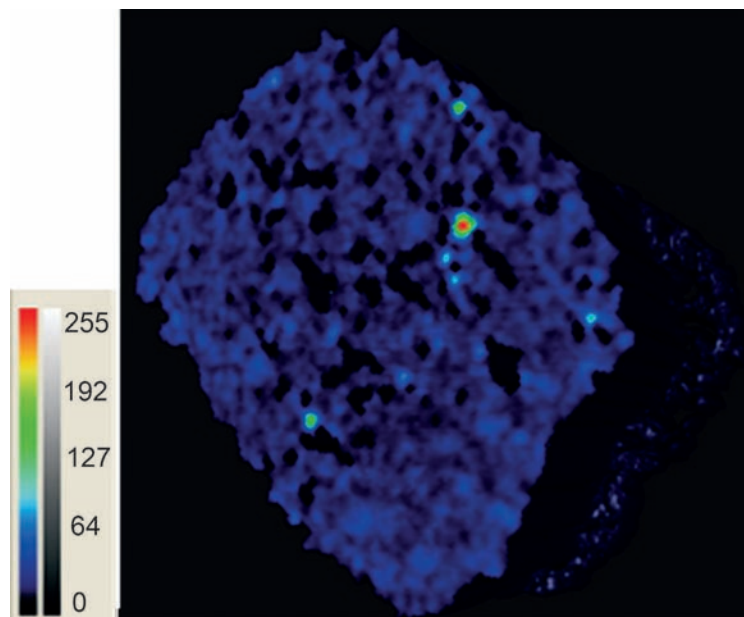


Figura 8. Imagem tomográfica obtida por reconstrução volumétrica para uma amostra de Latossolo Vermelho reconstruída considerando três planos reais (obtidos com medidas tomográficas) e dez planos intermediários obtidos com interpolação B spline-wavelet.

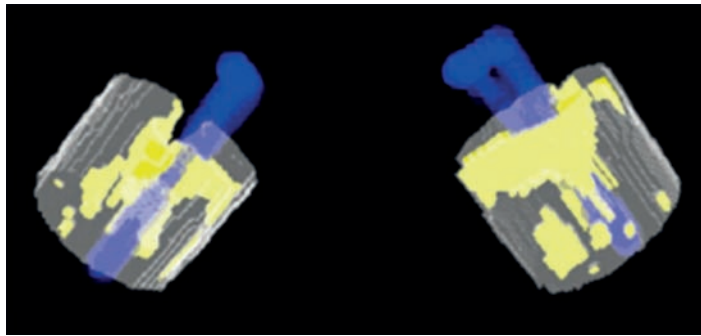


Figura 9. Resultados em duas perspectivas de estudo de caso em ambiente de realidade virtual a partir da obtenção das imagens obtidas por reconstrução tomográfica volumétrica com amostra deformada de Latossolo Vermelho com representações de caminhos preferenciais da água (na pseudo cor azul), e os espaços vazios (na pseudo cor amarela), obtidos por interconexão dos voxels vizinhos.

Em trabalhos recentes, a microtomografia de raios X de alta resolução tem sido utilizada como uma ferramenta para estudos da anatomia da madeira de diversas espécies (BELINI et al., 2011; PANTHAPULAKKAL; SAIN 2013; SVEDSTROM et al., 2012), medida do comprimento de fibras em compósitos de fibras curtas e madeiras (CHINGA-CARRASCO et al., 2013; MIETTINEN et al., 2012), na avaliação microscópica da ação e efeito de adesivos (MODZEL, et al., 2011), ceras (SCHOLZ et al., 2010) e revestimentos (VAN DEN BULCKE et al., 2010), ataques de larvas, insetos e fungos (JENNINGS; AUSTIN, 2011; VAN DEN BULCKE et al., 2009), dentre outras.

Imagens microtomográficas de amostras de algumas espécies de madeira, como de jatobá, pinheiro, peroba e amburana são apresentadas nas Figuras 10 e 11. As amostras possuem tamanho de cerca de 1 cm e a resolução espacial da imagem é de 6 μm . As imagens (cortes transversais, longitudinais e radiais) são apresentadas em tons de cinza, nos quais o preto representa os vazios (ar), cinza claro materiais de menor densidade e cinza escuro materiais de maior densidade. Pontos mais esbranquiçados podem ser devidos à presença de pequenos aglomerados de cristais, resinas, gomas e outros materiais.

2.3 Aplicações na área de alimentos e sementes

A microtomografia de raios X tem se mostrado muito útil para a visualização e a medida da microestrutura de produtos de cereais porosos e produtos alimentícios em geral, como grão de arroz (ZHU et al., 2012) e de café (FRISULLO et al., 2012), produtos alimentícios extrudados (ZHU et al., 2010), aerados (LIM; BARIGOU, 2004), massas (BELLIDO et al., 2006), pães (LASSOUED et al., 2007),

biscoitos (PAREYT et al., 2009), e chocolates (FRISULLO et al., 2010) entre outros. Entretanto, em estudos da anatomia dos órgãos internos de sementes, a técnica é ainda muito pouco explorada. O conhecimento da estrutura da semente é importante, para que, ao manuseá-la, se evite ou minimize as injúrias mecânicas que podem levar à perda da qualidade, por exemplo. As sementes possuem atributos de qualidade genética, física, fisiológica e sanitária que

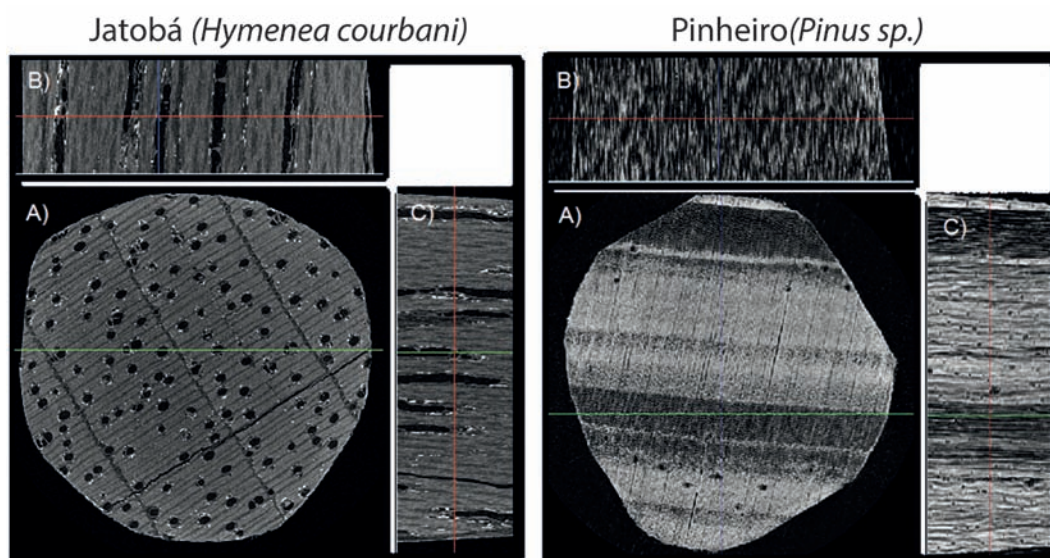


Figura 10. Imagens microtomográficas de amostras de madeira de Jatobá (esquerda) e Pinheiro (direita), mostrando o plano transversal (A), coronal (B) e sagital (C).

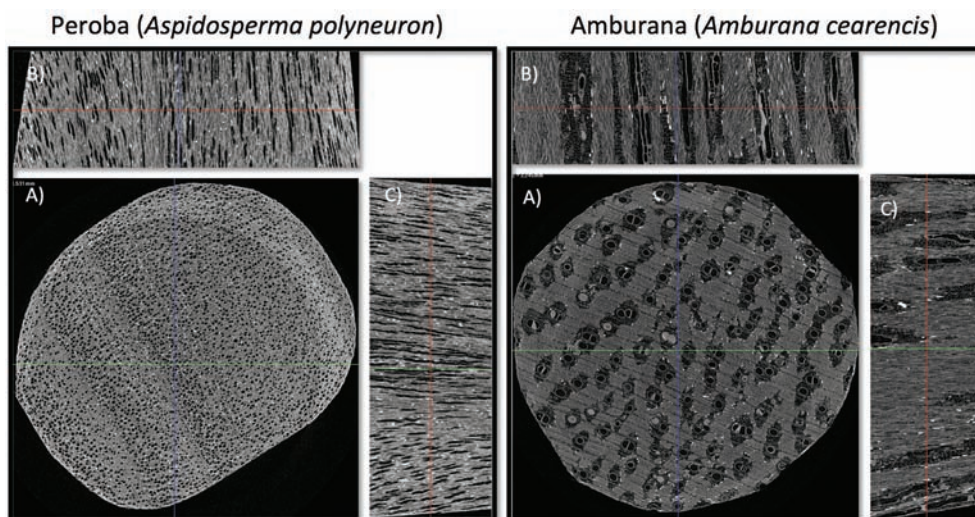


Figura 11. Imagens microtomográficas de amostras de madeira de Jatobá (esquerda) e Pinheiro (direita), mostrando o plano transversal (A), coronal (B) e sagital (C).

conferem a garantia de um bom desempenho agrônômico (KRZYŻANOWSKI et al., 2008). Assim, a avaliação não destrutiva e de alta resolução espacial da anatomia interna de sementes, como aquela fornecida pela microtomografia de raios X, consiste em uma excelente ferramenta para a pesquisa na área de tecnologia de sementes. Nas Figuras 12, 13 e 14 são apresentados alguns exemplos de microtomografias de sementes que evidenciam o potencial da técnica e os contrastes em termos de variações de densidade e composição dos diversos materiais que compõem essas sementes.

2.4 Aplicações na área de insetos

O conhecimento detalhado da estrutura anatômica de insetos é fundamental para um melhor entendimento das suas funções e evolução (DE ALMEIDA et al., 2012). Tal detalhamento pode ser obtido tradicionalmente por meio de técnicas de dissecação e análise histológica por estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura e, mais recentemente, por meio da

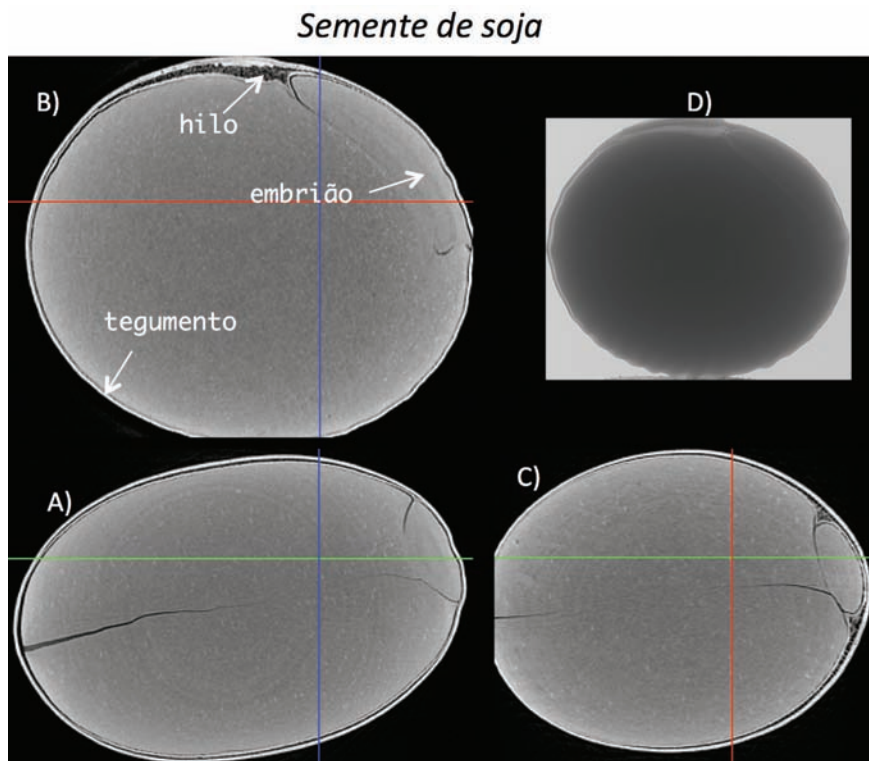


Figura 12. Microtomografias de semente de soja no sentido transversal (A), coronal (B) e sagital (C) e em (D) a projeção radiográfica da semente.

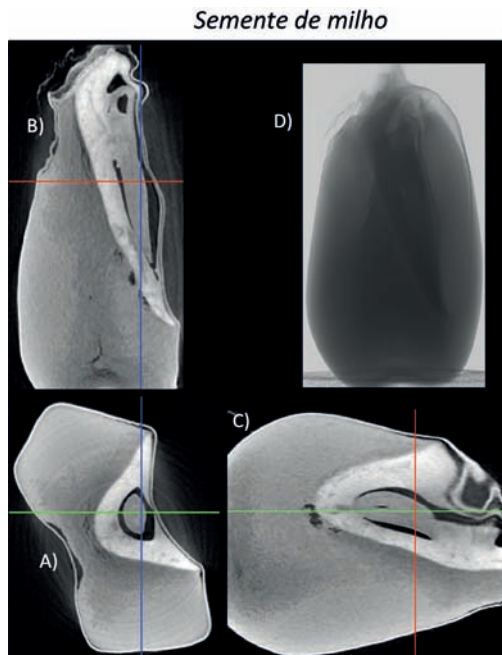


Figura 13. Microtomografias de semente de milho no sentido transversal (A), coronal (B) e sagital (C) e em (D) a projeção radiográfica da semente.

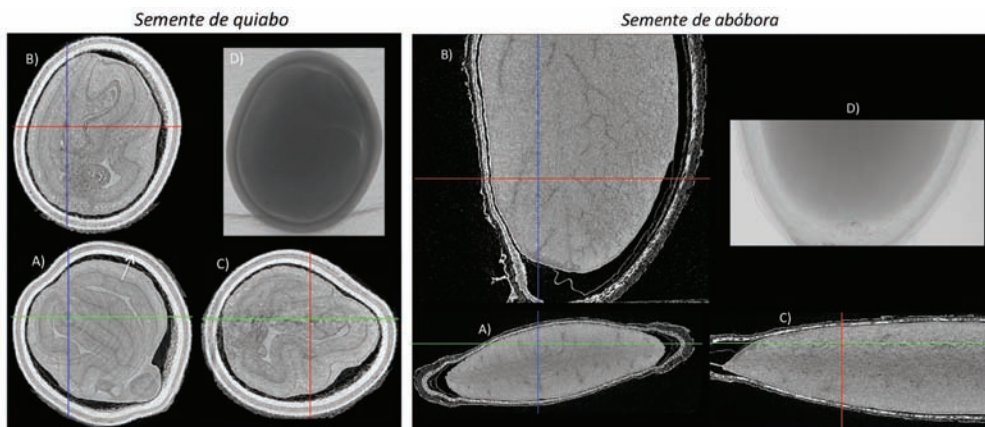


Figura 14. Microtomografias de sementes de quiabo e de abóbora no sentido transversal (A), coronal (B) e sagital (C) e em (D) projeções radiográficas das sementes.

microtomografia de raios X (HORNSCHEMEYER et al., 2002; POSTNOV et al., 2002) e a microtomografia síncrotron com contraste de fase (DE ALMEIDA et al., 2012; PERREAU; TAFFOREAU, 2011). Um número considerável e crescente de trabalhos científicos tem sido publicados anualmente em estudos evolutivos com formigas, abelhas, besouros e outros insetos, tanto com os insetos

inteiros e vivos, como de suas partes (cabeça, tórax ou abdome). As imagens microtomográficas de insetos possibilitam a visualização tridimensional da microestrutura e organização biológica, visando a classificação morfológica. Como exemplo, Li et al. (2011) utilizaram a microtomografia de raios X em estudos funcionais do músculo de controle da mandíbula de besouro. Zhang et al. (2010) identificaram músculos da cabeça e tórax de *Quedius beelsoni*. Honnicke et al. (2010) utilizaram a microtomografia com contraste de fase para a identificação do sexo de insetos sugadores de plantas, com características externas similares, pela visualização tridimensional da genitália desses insetos.

A Figura 15 apresenta a projeção radiológica e os cortes microtomográficos de uma vespa (6 mm de comprimento), onde é possível visualizar cabeça, tórax, abdome, patas e antenas, bem como detalhes do exoesqueleto, músculo e microestrutura dos órgãos internos.

Algumas espécies de besouros têm elevado impacto econômico em florestas e indústrias de móveis. Exemplo recente é aquele produzido pelo besouro *Anophophora glabripennis*, uma espécie conhecida nos Estados Unidos como Asian Longhorn, que tem produzido danos significativos em várias florestas americanas, representando uma ameaça que poderá encontrar transporte não intencional para países da América do Sul, inclusive para o Brasil. Em 2003, houve a apresentação de um novo método com base no uso de TC e processamento de imagens digitais para detecção de injúrias causadas por besouros em florestas. Os resultados mostram a correta identificação da localização de besouros em árvores vivas, como também fornecem uma avaliação do estrago temporal causado (CRUVINEL et al., 2003).

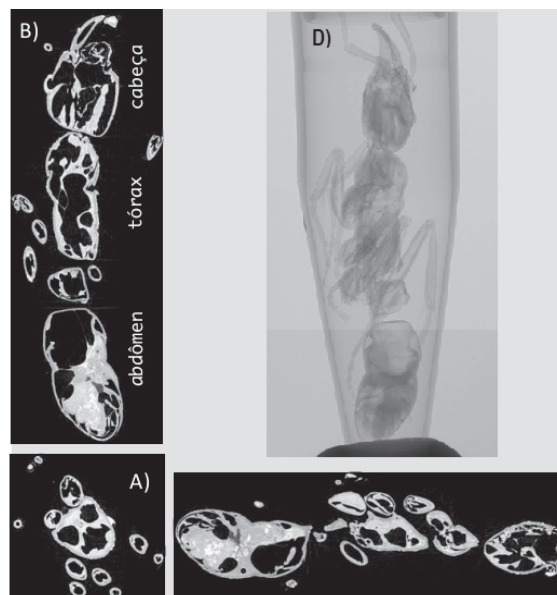


Figura 15. Microtomografias de uma vespa no sentido transversal (A), coronal (B) e sagital (C) e as composições das projeção radiográfica em 3 partes (D).

2.5 Exemplos de outros materiais

As Figuras 16 e 17 apresentam imagens de outros materiais nos quais a microtomografia pode fornecer informações interessantes da estrutura interna, como a cana-de-açúcar, espinhos, ossos, areias e esferas de vidro.

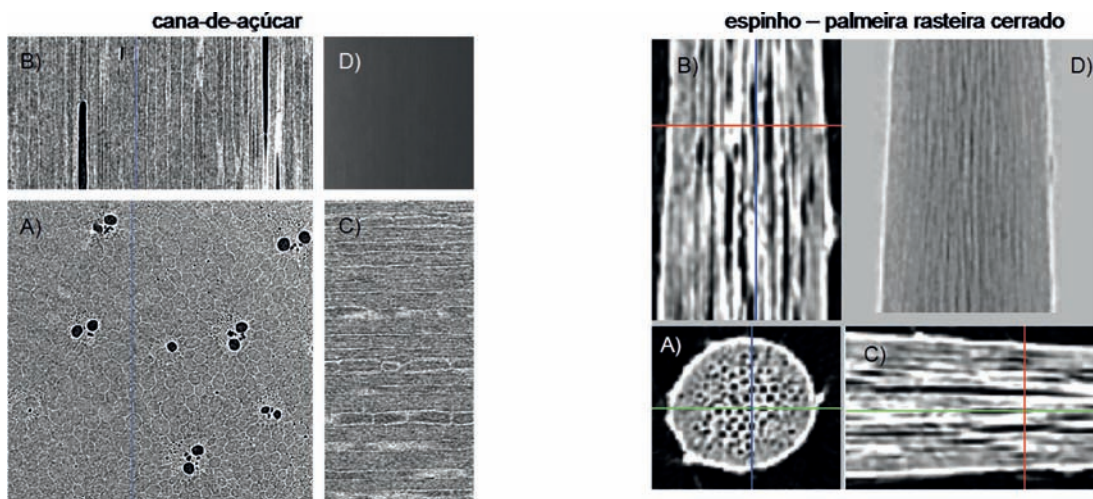


Figura 16. Microtomografia de amostras de cana-de-açúcar (esquerda) e espinho de palmeira rasteira do cerrado (direita), no sentido transversal (A), coronal (B) e sagital (C) e as projeções radiográficas (D).

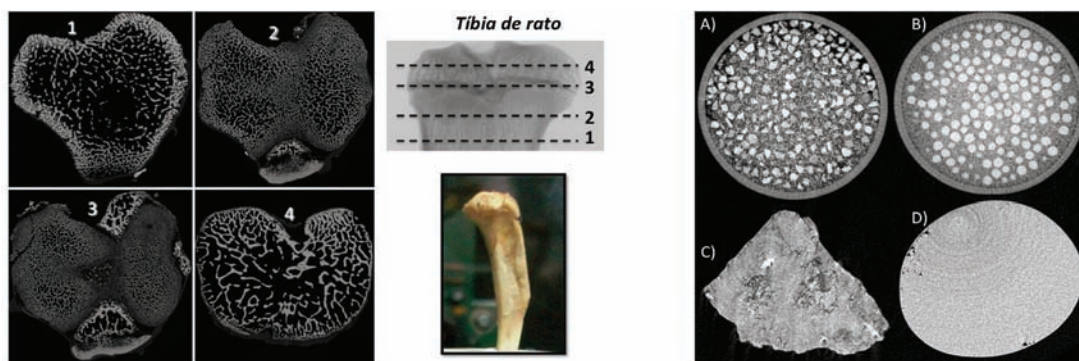


Figura 17. Imagens microtomográficas do osso da tíbia de rato em várias posições (esquerda) e à direita, de recipientes com areia grossa (1 mm a 2 mm) misturada com areia fina (0,1 mm a 0,25 mm) (A), esferas de vidro de 2 mm de diâmetro misturadas com esferas de 0,1 mm (B), um grão de areia de 2 mm (C) e uma esfera de vidro de 2 mm (D).

3 Perspectivas futuras

A tomografia computadorizada de raios X trouxe grandes benefícios como uma técnica não invasiva de diagnóstico médico. Outras áreas como a ciência do solo, de rochas, arqueologia, tecnologia de madeiras, bioengenharia, engenharia de materiais e metalurgia também se beneficiaram da técnica em aplicações para a caracterização da estrutura interna e o estudo de processos dinâmicos no interior dos materiais estudados. Os avanços em instrumentação que ocorreram de forma mais significativa nos últimos dez anos, em termos de sistemas computacionais, detectores de raios X e fontes de raios X com microfoco, proporcionaram o surgimento de um grande número de oportunidades para a pesquisa, incluindo aplicações *in-situ*, bem como para o lançamento de equipamentos comerciais de bancada para aplicação na análise de materiais biológicos e minerais, com excelente resolução espacial e rapidez.

Adicionalmente, mais de uma dezena de aceleradores síncrotron espalhados ao redor do mundo implementaram e disponibilizaram sistemas de microtomografia para estudos de materiais, em particular aqueles de interesse agrícola. Dessa forma, um incremento impressionante no uso da técnica de tomografia computadorizada de raios X (principalmente a de resolução micrométrica) pôde ser constatada nos últimos 5 anos. Portanto, pode-se especular que, em um futuro não muito distante, a microtomografia de raios X será uma técnica difundida e rotineira na maioria das universidades e centros de pesquisa, como é, por exemplo, a microscopia eletrônica de varredura.

A Embrapa Instrumentação tem se destacado ao longo dos anos no desenvolvimento de tomógrafos com resolução milimétrica, para laboratório e campo, e micrométrica, bem como na aplicação dessa técnica em estudos agropecuários. Neste capítulo foi apresentado um histórico desses desenvolvimentos realizados pelo grupo, bem como aplicações em pesquisas em diversas áreas da agropecuária. Foram apresentados alguns resultados e exemplos da microtomografia de raios X aplicada a solos, madeiras, sementes, insetos, plantas, ossos e partículas. Na pesquisa agropecuária e no agonegócio, a técnica tem um grande potencial de contribuição para auxiliar no entendimento e na solução de problemas como doenças de plantas e solos, avaliação da qualidade de sementes, madeiras, alimentos e estudos básicos de botânica, entomologia, ecologia, dentre outros.

Com a ampliação do uso da técnica, outros aspectos como a normatização de procedimentos de análise e treinamento de pessoal para operação

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

desses equipamentos na pesquisa são temas que a Embrapa Instrumentação Agropecuária poderá também contribuir, pelo pioneirismo e expertise acumulada.

Referências

AMBROSE, J. Computerized transverse axial scanning (tomography). 2. Clinical application. **British Journal of Radiology**, [S. l.], v. 46, n. 552, p. 1023-1047, 1973.

ANANYEVA, K.; WANG, W.; SMUCKER, A. J. M.; RIVERS, M. L.; KRAVCHENKO, A. N. Can intra-aggregate pore structures affect the aggregate's effectiveness in protecting carbon? **Soil Biology and Biochemistry**, [S. l.], v. 57, p. 868-875, 2013.

BELINI, U. L.; TOMAZELLO-FILHO, M.; CASTRO, V. R.; MUNIZ, G. I. B.; LASSO, P. R. O.; VAZ, C. M. P. Microtomografia de raios X (microCT) aplicada na caracterização anatômica da madeira de folhosa e de conífera. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 18, p. 30-36, 2011.

BELLIDO, G. G.; SCANLON, M. G.; PAGE, J. H.; HALLGRIMSSON, B. The bubble size distribution in wheat flour dough. **Food Research International**, [S. l.], v. 39, n. 10, p. 1058-1066, 2006.

BERALDO, J. M. G.; CRUVINEL P. E.; SCANNAVINO JUNIOR, F. A. Evaluation of soil porosity under different management systems using computed tomography. In: 4TH INTERNATIONAL CONGRESS OF THE EUROPEAN CONFEDERATION OF SOIL SCIENCE SOCIETIES, 2012, Bari. [**Anais...**]. Bari: European Confederation of Soil Science Societies, 2012.

BIASSUSI, M.; PAULETTO, E. A.; CRESTANA, S. Estudo da deformação de um vertissolo por meio da tomografia computadorizada de dupla energia simultânea. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 1, p. 1-8, 1999.

BLOUIN, M.; HODSON, M.E.; DELGADO, E.A.; BAKER, G.; BRUSSAARD, L.; BUTT, K.R.; DAI, J.; DENDOOVEN, L.; PERES, G.; TONDOH, J.E.; CLUZEAU, D.; BRUN, J.J. A review of earthworm impact on soil function and ecosystem services. **European Journal of Soil Science**, [S. l.], v. 64, n. 2, p. 161-182, 2013.

BOLT, R. A. Put-that-there: Voice and gesture at the graphics interface. **ACM SIGGRAPH Computer Graphics**, New York, v. 14, n. 3, p. 262-270, 1980.

BOTEGA, L. C.; CRUVINEL, P. E. Three-dimensional soil physics image analysis based on a virtual reality environment. In: SYMPOSIUM ON VIRTUAL REALITY, 9., 2007, Petrópolis. **Anais...** Petrópolis: SBC, p. 333-335, 2007a.

BOTEGA, L. C.; CRUVINEL, P. E. Desenvolvimento de ambiente de realidade virtual para análise de solos agrícolas. In: WORKSHOP DE REALIDADE VIRTUAL E AUMENTADA, 2007, Itumbiara. Porto Alegre: SBC, 2007b.

BOTEGA, L. C. **Análise de imagens tomográficas da ciência do solo em ambiente de realidade virtual**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

CAPOWIEZ, Y.; SAMMARTINO, S.; MICHEL, E. Using X-ray tomography to quantify earthworm bioturbation non-destructively in repacked soil cores. **Geoderma**, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 124-131, 2011.

CARMINATI, A.; VETTERLEIN, D.; WELLER, U.; VOGEL, H. J.; OSWALD, S. E. When roots lose contact. **Vadose Zone Journal**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 805-809, 2009.

CÁSSARO, F. A. M. **Tomografia de dupla energia simultânea para caracterização física de um meio poroso deformável**. 1994. 119 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

CHINGA-CARRASCO, G.; SOLHEIM, O.; LENES, M.; LARSEN, A. A method for estimating the fibre length in fibre-PLA composites. **Journal of Microscopy**, Oxford, v. 250, n. 1, p. 15-20, 2013.

COSTANZA-ROBINSON, M. S.; ZHENG, Z.; HENRY, E. J.; ESTABROOK, B. D.; LITTLEFIELD, M. H. Implications of surfactant-induced flow for miscible-displacement estimation of air-water interfacial areas in unsaturated porous media. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 46, n. 20, p. 11206-11212, 2012.

CRAWFORD, J. W.; DEACON, L.; GRINEV, D.; HARRIS, J. A.; RITZ, K.; SINGH, B. K.; YOUNG, I. Microbial diversity affects self-organization of the soil-microbe system with consequences for function. **Journal of the Royal Society Interface**, [S. l.], v. 9, n. 71, p. 1302-1310, 2012.

CRESTANA, S. **A tomografia computadorizada como um novo método para estudo da física da água no solo**. 1985. 145 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, 1985.

CRESTANA, S.; CESAREO, R.; MASCARENHAS, S. Using a computed tomograph miniscanner in soil science. **Soil Science**, [S. l.], v. 142, n. 1, p. 56-61, 1986.

CRESTANA, S.; CRUVINEL, P. E.; VAZ, C. M. P.; CESAREO, R.; MASCARENHAS, S.; REICHARDT. Calibração e uso de um tomógrafo computadorizado em ciência do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 16, p. 161-167, 1992.

CRESTANA, S.; MASCARENHAS, S.; POZZI-MUCELLI, R. S. Static and dynamic 3-dimensional studies of water in soil using computed tomographic scanning. **Soil Science**, [S. l.], v. 140, n. 5, p. 326-332, 1985.

CRUVINEL P. E., PEREIRA M. F. L.; SAITO J. H., DA COSTA L. F., Performance improvement of tomographic image reconstruction based on DSP processors. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, New York, v. 58, n. 9, p. 3295-3304, 2009.

CRUVINEL, P. E. **Minitomógrafo de raios X e raios-gama computadorizado para aplicações multidisciplinares**. 1987. 329 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, 1987.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

CRUVINEL, P. E.; CESAREO, R.; CRESTANA, S.; MASCARENHAS, S. X-and Gamma-rays computerized minitomograph scanner for soil science. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, New York, v. 39, n. 5, p. 745-750, 1990.

CRUVINEL, P. E.; NAIME, J. DE M.; BORGES, M.; MACEDO, A.; ZHANG, E. A. Detection of beetle damage in forest by X-ray CT image. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 27, n. 5, p. 747-752, 2003.

CRUVINEL, P. E.; BOTEGA, L. C. **Caracterização física de caminhos preferenciais da água em solos agrícolas em ambiente de realidade virtual**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009. 9 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Circular Técnica, 48).

DE ALMEIDA, A. P.; SOARES, J.; MENESES, A. A. M.; CARDOSO, S. C.; BRAZ, D.; GARCIA, E. S.; GONZALEZ, M. S.; AZAMBUJA, P.; BARROSO, R. C. Phase contrast X-ray synchrotron imaging for assessing external and internal morphology of *Rhodnius prolixus*. **Applied Radiation and Isotopes**, [S. l.], v. 70, n. 7, p. 1340-1343, 2012.

DEURER, M.; GRINEV, D.; YOUNG, I.; CLOTHIER, B. E.; MULLER, K. The impact of soil carbon management on soil macropore structure: a comparison of two apple orchard systems in New Zealand. **European Journal of Soil Science**, [S. l.], v. 60, n. 6, p. 945-955, 2009.

ELBAKRI, I. A.; FESSLER, J. A. Statistical image reconstruction for polyenergetic X-ray computed tomography. **IEEE Trans Med Imaging**, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 89-99, 2002.

FANTE-JÚNIOR, L.; OLIVEIRA, J. C. M.; BASSOI, L. H.; VAZ, C. M. P.; MACEDO, A.; BACCHI, O. O. S.; REICHARDT, K.; CAVALCANTI, A. C.; SILVA, F. H. B. B. Tomografia computadorizada na avaliação da densidade de um solo do semi-árido brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S. l.], v. 26, p. 835-842, 2002.

FEENEY, D. S.; CRAWFORD, J. W.; DANIELL, T.; HALLETT, P. D.; NUNAN, N.; RITZ, K.; RIVERS, M.; YOUNG, I. M. Three-dimensional microorganization of the soil-root-microbe system. **Microbial Ecology**, [S. l.], v. 52, n. 1, p. 151-158, 2006.

FRISULLO, P.; LAVERSE, J.; BARNABÀ, M.; NAVARINI, L.; DEL NOBILE, M. A. Coffee beans microstructural changes induced by cultivation processing: An X-ray microtomographic investigation. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 109, p. 175-181, 2012.

FRISULLO, P.; LICCIARDELLO, F.; MURATORE, G.; DEL NOBILE, M. A. Microstructural characterization of multiphase chocolate using X-ray microtomography. **Journal of Food Science**, [S. l.], v. 75, n. 7, p. E469-76, 2010.

HAINSWORTH, J. M.; AYLMOORE, L. A. G. The use of computer-assisted tomography to determine spatial-distribution of soil-water content. **Australian Journal of Soil Research**, [S. l.], v. 21, n. 4, p. 435-443, 1983.

HEINEMANN, S. Computerized axial tomography Application to archaeological material. **Anthropological Journal of Canada**, [S. l.], v. 16, n. 3, p. 13-16, 1978.

HONNICKE, M. G.; CUSATIS C.; RIGON, L.; MENK, L. R.; ARFELLI, F.; FOERSTER, L. A.; ROSADO-NETO, G. H. External and internal structure of weevils (Insecta: Coleoptera)

investigated with phase-contrast X-ray imaging. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, [S. l.], v. 620, p. 589-593, 2010.

HOPMANS J. W.; VOGEL T.; KOBLIK P.D. X-ray tomography of soil-water distribution in one-step outflow experiments. **Soil Science Society America Journal**, [S. l.], v. 56, n. 2, p. 355-362, 1992.

HORNSCHEMEYER, T.; BEUTEL, R.G.; PASOP, F. Head structures of *Priacmaserrata* Leconte (Coleoptera, Archostemata) inferred from X-ray tomography. **Journal of Morphology**, [S. l.], v. 252, n. 3, p. 298-314, 2002.

HOUNSFIELD, G. N. Computerized transverse axial scanning (tomography). 1. Description of system. **British Journal of Radiology**, [S. l.], v. 46, n. 552, p. 1016-1022, 1973.

JACOBSON, L. **Garage virtual reality**. Indianapolis: SAMS Pub, 1994.

JANG-IL, S.; SUNGDO, C.; SEUNG-HO, S. Distortion correction of reconstructed three-dimensional image in an integral imaging system combined with a single imaging lens. **Applied Optics**, New York, v. 48, p. 3108-3119, 2009.

JENNINGS J. T.; AUSTIN, A. D. Novel use of a micro-computed tomography scanner to trace larvae of wood boring insects. **Australian Journal of Entomology**, [S. l.], v. 50, p. 160-163, 2011.

JEONG, T. M.; PARK, J. R.; KO, D.; LEE, J. Direct reconstruction of an object from dual exposure Fourier intensity measurements. **Applied Optics**, New York, v. 48, p. 2890-2898, 2009.

KIM, H.; ANDERSON, S. H.; MOTAVALLI, P. P.; GANTZER, C. J. Compaction effects on soil macropore geometry and related parameters for an arable field. **Geoderma**, Amsterdam, v. 160, n. 2, p. 244-251, 2010.

KOHNE, J. M.; SCHLUTER, S.; VOGEL, H. J. Predicting solute transport in structured soil using pore network models. **Vadose Zone Journal**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 1082-1096, 2011.

KRZYŻANOWSKI, F. C.; FRANÇA NETO, J. DE B.; HENNING, A. A.; COSTA, N. P. DA. **A semente de soja como tecnologia e base para altas produtividades: série sementes**. Londrina: Embrapa Soja, 2008. 8 p. (Embrapa Soja. Circular técnica, 55).

KULKARNI, R.; TULLER, M.; FINK, W.; WILDENSCHILD, D. Three-dimensional multiphase segmentation of X-ray CT data of porous materials using a Bayesian Markov Random Field framework. **Vadose Zone Journal**, [S. l.], v. 11, n. 1, 2012.

KUMAR, S.; ANDERSON, S. H.; UDAWATTA, R. P.; GANTZER, C. J. CT-measured macropores as affected by agroforestry and grass buffers for grazed pasture systems. **Agroforest Systems**, [S. l.], v. 79, n. 1, p. 59-65, 2010.

LANIER, J. **Visual programming languages**. [S. l.]: Scientific American, 1984.

LASSOUED, N.; BABIN, P.; VALLE, G. D.; DEVAUX, M. F.; RÉGUERRE, A. L. Granulometry of bread crumb grain: contributions of 2D and 3D image analysis at different scale. **Food Research International**, [S. l.], v. 40, n. 8, p. 1087-1097, 2007.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

LI, D.; ZHANG, K.; ZHU, P.; WU, Z.; ZHOU, H. 3D configuration of mandibles and controlling muscles in rove beetles based on micro-CT technique. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 401, n. 3, p. 817-825, 2011.

LIM, K. S.; BARIGOU, M. X-ray micro-computed tomography of cellular food products. **Food Research International**, [S. l.], v. 37, n. 10, p. 1001-1012, 2004.

MACEDO, A. **Construção e uso de um tomógrafo com resolução micrométrica para aplicações em ciências do solo e do ambiente**. 1997. 129 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

MACEDO, A.; NAIME, J. M.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; CRUVINEL, P. E. Tomografia computadorizada de raios X e gama para investigação não-invasiva do solo. In: MARTIN-NETO, L.; VAZ, C.M.P.; SILVIO CRESTANA (Org.). **Instrumentação avançada em ciência do solo**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, v.1, p.159-223, 2007.

MACEDO, A.; VAZ, C. M. P.; PEREIRA, J.; NAIME, J. M.; CRUVINEL, P. E.; CRESTANA, S. Wood density determination by x- and gamma-ray tomography. **International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, [S. l.], v. 56, p. 535-540, 2002.

MACEDO, A.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S. X-ray microtomography to investigate thin layers of soil clod. **Soil and Tillage Research**, [S. l.], v. 49, p. 249-253, 1998.

MACEDO, A.; VAZ, C. M. P.; PEREIRA, J. C. D.; NAIME, J. M.; CRUVINEL, P. E.; CRESTANA, S. Wood density determination by X- and gamma-ray tomography. **Holzforschung**, [S. l.], v. 56, n. 5, p. 535-540, 2002.

MAYO, S. C.; CHEN, F.; EVANS, R. Micron-scale 3D imaging of wood and plant microstructure using high-resolution X-ray phase-contrast microtomography. **Journal of Structural Biology**, [S. l.], v. 171, n. 2, p. 182-188, 2010.

MIETTINEN, A.; HENDRIKS, C. L. L.; CHINGA-CARRASCO, G.; GAMSTEDT, E. K.; KATAJA, M. A non-destructive X-ray microtomography approach for measuring fibre length in short-fibre composites. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 72, n. 15, p. 1901-1908, 2012.

MINATEL E. R. **Modelo computacional baseado em técnicas wavelets para relacionar imagens digitais obtidas em diferentes escalas e resoluções**. 2003. 174 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

MODOLO, A. J.; FERNANDES, H. C.; NAIME, J. M.; SCHAEFER, C. E. G. R.; SANTOS, N. T.; SILVEIRA, J. C. M. Avaliação do ambiente solo-semente por meio da tomografia computadorizada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 525, 2008.

MODZEL G.; KAMKE F. A.; DE CARLO F. Comparative analysis of a wood: adhesive bondline. **Wood Science and Technology**, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 147-158, 2011.

MOONEY S. J.; KOROSAK D. Using complex networks to model two- and three-dimensional soil porous architecture. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 73, n. 4, p. 1094-1100, 2009.

NAIME, J. M. **Projeto e construção de um tomógrafo portátil para estudos de Ciência do Solo e plantas, em campo.** 1994. 87 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

NAIME, J. M. **Um novo método para estudos dinâmicos, in situ, da infiltração da água na região não-saturada do solo.** 2001. 146 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

NGOM, N. F.; GARNIER, P.; MONGA, O.; PETH, S. Extraction of three-dimensional soil pore space from microtomography images using a geometrical approach. **Geoderma**, Amsterdam, v. 163, n. 1-2, p. 127-134, 2011.

NUNAN, N.; RITZ, K.; RIVERS, M.; FEENEY, D. S.; YOUNG, I. M. Investigating microbial micro-habitat structure using X-ray computed tomography. **Geoderma**, Amsterdam, v. 133, n. 3-4, p. 398-407, 2006.

ONOE, M.; TSAO, J. W.; YAMADA, H.; YOSHIMATSU, M. Computed-tomography for use on live trees. **Materials Evaluation**, [S. l.], v. 41, n. 6, p. 748-749, 1983.

PAN, S. D. Image reconstruction and multidimensional field estimation from randomly scattered sensors. **IEEE Transactions on Image Processing**, New York, v. 17, n. 1, p. 94-99, 2008.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Investigation of structural changes of alkaline-extracted wood using X-ray microtomography and X-ray diffraction: a comparison of microwave versus conventional method of extraction. **Journal Of Wood Chemistry And Technology**, [S. l.], v. 33, n. 2, p. 92-102, 2013.

PAREYT, B.; TALHAOUI, F.; KERCKHOFS, G.; BRIJS, K.; GOESAERT, H.; WEVERS, M.; DELCOUR, J. A. The role of sugar and fat in sugar-snap cookies: structural and textural properties. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 90, n. 3, p. 400-408, 2009.

PEDROTTI, A.; PAULETTO, E. A.; CRESTANA, S.; HOLANDA, F. S. R.; CRUVINEL, P. E.; VAZ, C. M. P. Evaluation of bulk density of Albaqualf soil under different tillage systems using the volumetric ring and computerized tomography methods. **Soil and Tillage Research**, [S. l.], v. 80, n. 1-2, p. 115-123, 2005.

PEDROTTI, A.; PAULETTO, E. A.; CRESTANA, S.; CRUVINEL, P. E.; VAZ, C. M. P.; NAIME, J. M.; MACEDO, A. Tomografia computadorizada aplicada a estudos de um planossolo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 7, p. 819-826, 2003.

PEREIRA, M. F. L. **Um modelo de reconstrução tomográfica 3D para amostras agrícolas com filtragem de Wiener em processamento paralelo.** 2007. 149 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

PERREAU M.; TAFFOREAU P. Virtual dissection using phase-contrast X-ray synchrotron microtomography: reducing the gap between fossils and extant species. **Systematic Entomology**, [S. l.], v. 36, n. 3, p. 573-580, 2011.

PETROVIC, A.M.; SIEBERT, J.E.; RIEKE, P.E. Soil bulk-density analysis in 3 dimensions by computed tomographic scanning. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 46, n. 3, p. 445-450, 1982.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

PIMENTEL, K.; TEIXEIRA, K. **Virtual reality: through the end new looking glass**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1995.

PIRES, L. F.; BORGES, J. A. R.; BACCHI, O. O. S.; REICHARDT, K. Twenty-five years of computed tomography in soil physics: A literature review of the Brazilian contribution. **Soil and Tillage Research**, [S. l.], v. 110, n. 2, p. 197-210, 2010.

POSADAS, A. N.; CRESTANA, S. Aplicação da teoria fractal na caracterização do fenômeno "fingering" em solos não saturados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 17, n. 1, p. 1-8, 1993.

POSTNOV, A. D. N.; SASOV, A.; VAN DYCK, D. 3D in-vivo X-ray microtomography of living snails. **Journal of Microscopy**, [S. l.], v. 205, p. 201-204, 2002.

REIS, E. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FERNANDES, H. C.; NAIME, J. M.; ARAÚJO, E. F. Densidade do solo no ambiente solo-semente e velocidade de emergência em sistema de semeadura de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 5, p. 777-786, 2006.

SCHOLZ, G.; ZAUER, M.; VAN DEN BULCKE, J.; VAN LOO, D.; PFRIEM, A.; VAN ACKER, J.; MILITZ, H. Investigation on wax-impregnated wood. Part 2: Study of void spaces filled with air by He pycnometry, Hg intrusion porosimetry, and 3D X-ray imaging. **Holzforschung**, [S. l.], v. 64, n. 5, p. 587-593, 2010.

STOCK, S. R. Recent advances in X-ray microtomography applied to materials. **International Materials Reviews**, [S. l.], v. 53, p. 129-181, 2008.

SVEDSTROM, K.; LUCENIUS, J.; VAN DEN BULCKE, J.; VAN LOO, D.; IMMERZEEL, P.; SUURONEN, J. P.; BRABANT, L.; VAN ACKER, J.; SARANPAA, P.; FAGERSTEDT, K.; MELLEROWICZ, E.; SERIMAA, R. Hierarchical structure of juvenile hybrid aspen xylem revealed using X-ray scattering and microtomography. **Trees-Structure and Function**, [S. l.], v. 26, n. 6, p. 1793-1804, 2012.

VAINBERG, E. I.; KAZAK, I. A.; KUROZAEK, V. P.; PLOTKINA, G. Z. Materials and method of certification of standard specimens for checking computerized X-ray tomographs. **Soviet Journal of Nondestructive Testing**, New York, v. 18, n. 9, p. 672-677, 1982.

VAN DEN BULCKE, J.; BOONE, M.; VAN ACKER, J.; VAN HOOREBEKE, L. High-resolution X-ray imaging and analysis of coatings on and in wood. **Journal of Coatings Technology and Research**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 271-277, 2010.

VAN DEN BULCKE, J.; BOONE, M.; VAN ACKER, J.; VAN HOOREBEKE, L. Three-dimensional X-ray imaging and analysis of fungi on and in wood. **Microscopy and Microanalysis**, [S. l.], v. 15, n. 5, p. 395-402, 2009.

VAZ, C. M. P. **Tomografia computadorizada aplicada a estudos de compactação de solos**. 1989. 110 p. Dissertação (Mestrado) - ESALQ-CENA, Piracicaba, 1989.

VAZ, C. M. P., CRESTANA, S.; REICHARDT, K. Tomografia computadorizada na avaliação da compactação de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 16, p. 153-159, 1992.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MASCARENHAS, S.; CRUVINEL, P. E.; REICHARDT, R.; STOLF, R. Using a computed tomography miniscanner for studying tillage-induced soil compaction. **Soil Technology**, [S. l.], v. 2, p. 313-321, 1989.

VAZ, C. M. P.; DE MARIA, I. C.; LASSO, P. O.; TULLER, M. Evaluation of an advanced benchtop micro-computed tomography system for quantifying porosities and pore-size distributions of two Brazilian oxisols. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 75, n. 3, p. 832-841, 2011.

ZHANG, K.; LI, D.; ZHU, P.; YUAN, Q.; HUANG, W.; LIU, X.; HONG, Y.; GAO, G.; GE, X.; ZHOU, H.; WU, Z. 3D visualization of the microstructure of *Quedius beelsoni* Cameron using micro-CT. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 397, p. 2143-2148, 2010.

ZHOU, H.; PENG, X.; PETH, S.; XIAO, T.Q. Effects of vegetation restoration on soil aggregate microstructure quantified with synchrotron-based micro-computed tomography. **Soil and Tillage Research**, [S. l.], v. 124, p. 17-23, 2012.

ZHOU, H.; PENG, X. H.; PERFECT, E.; XIAO, T. Q.; PENG, G. Y. Effects of organic and inorganic fertilization on soil aggregation in an Ultisol as characterized by synchrotron based X-ray micro-computed tomography. **Geoderma**, Amsterdam, v. 195, p. 23-30, 2013.

ZHU, L. J.; DOGAN, H.; GAJULA, H.; GU, M. H.; LIU, Q. Q.; SHI, Y. C. Study of kernel structure of High-amylose and wild-type rice by X-ray microtomography and SEM. **Journal of Cereal Science**, [S. l.], v. 55, p. 1-5, 2012.

ZHU, L. J.; SHUKRI, R.; DE MESA-STONESTREET, N. J.; ALAVI, S.; DOGAN, H.; SHI, Y. C. Mechanical and microstructural properties of soy protein - high amylose corn starch extrudates in relation to physiochemical changes of starch during extrusion. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 100, n. 2, p. 232-238, 2010.

Capítulo 2

Aplicações agroambientais das técnicas fotônicas

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Paulino Ribeiro Villas-Boas, Gustavo Nicolodelli, Aida Bebechibuli Magalhães, Jader Cabral, Bruno Marangoni, Aline Segnini, Michelle Matos Horta Tenca, Ladislau Martin-Neto

1. Introdução

Fotônica

A natureza da luz é apenas uma parte do que é necessário para vermos determinada cor de um objeto. A segunda parte da tríade tem a ver com a interação de luz e matéria, pois, quando vemos uma cor, o que estamos realmente vendo é um reflexo parcial da luz que incidiu sobre o objeto. A cor que vemos é o que sobrou do espectro incidente após parte dela ser absorvida pelo objeto. Finalmente, o terceiro e último ponto é como nossos olhos detectam essa luz refletida. Problemas de visão podem interferir na sua percepção da cor de um objeto.

Quando um feixe de luz incide sobre um objeto, ele pode sofrer os seguintes efeitos: ser total ou parcialmente transmitido; refletido ou absorvido, dependendo das propriedades físicas e químicas do material que o compõe. Esses efeitos são o resultado de processos que ocorrem a nível atômico e molecular da interação da luz (fótons) com a matéria.

A palavra “fotônica” é derivada da palavra grega *photon* que significa “luz”. Apareceu na década de 1960, após a invenção do laser, e destinava-se a descrever um novo campo de pesquisa cujo objetivo era utilizar a luz para desempenhar funções que tradicionalmente eram do domínio da eletrônica, tais como telecomunicações, processamento de informações etc. A luz ganhou força com outros desenvolvimentos como: o laser de diodo na década de 1970, as fibras óticas para a transmissão de informações e o amplificador de fibra óptica dopada com érbio. Essas invenções serviram de base para a revolução de telecomunicações do final do século 20 e como

infraestrutura para a Internet. Atualmente, a fotônica cobre uma enorme gama de aplicações da ciência e da tecnologia, incluindo a fabricação de lasers, sensores biológicos e químicos, diagnósticos médicos e terapias, tecnologia de *displays* e computação óptica.

A fotônica está intimamente relacionada com a óptica. No entanto, a óptica precedeu a descoberta de que a luz é quantizada (teorias propostas por Max Planck, Albert Einstein e Niels Bohr). Princípios fundamentais da óptica clássica, como Princípio de Huygens, as equações de Maxwell e equações de onda não dependem de propriedades quânticas da luz. Instrumentos ópticos podem incluir lentes, espelhos e vários componentes ópticos conhecidos antes de 1900. A fotônica, por outro lado, está intimamente relacionada à óptica quântica. Entretanto, a óptica quântica, muitas vezes, tem conotação de pesquisa fundamental, ao passo que a fotônica é usada para pesquisa aplicada e desenvolvimento de equipamentos. A fotônica abrange todas as aplicações técnicas da luz, considerada como radiação eletromagnética na região espectral do ultravioleta ao infravermelho, passando por todo o espectro visível.

Aplicações da fotônica estão presentes em muitas áreas, desde a vida cotidiana até a ciência mais avançada, como em viagens espaciais, telecomunicações, processamento de informações, metrologia, espectroscopia, holografia, medicina (cirurgia, correção da visão, endoscopia, fototerapia dinâmica), tecnologia militar, processamento de materiais a laser, arte visual, biofotônica, agricultura e robótica.

Assim como as aplicações da eletrônica têm se expandido desde a invenção do primeiro transistor em 1948, as aplicações de fotônica continuam a crescer desde a invenção do laser em 1960. Aplicações economicamente importantes para dispositivos fotônicos incluem gravação óptica de dados, telecomunicações por fibra óptica, impressão a laser, displays e lasers de alta potência. As aplicações potenciais de fotônica são praticamente ilimitadas e incluem a síntese química, diagnósticos médicos, comunicação de dados, defesa, energia de fusão, agricultura e meio ambiente.

Fotônica e aplicações agroambientais no Brasil

Mundialmente, muitas áreas da ciência têm se dedicado a trabalhar em problemas relacionados ao agronegócio visando tanto o aumento de produtividade quanto a sustentabilidade da produção. Biotecnologia, nanotecnologia, robótica e fotônica são exemplos de áreas de pesquisa que têm imenso potencial para alavancar ainda mais o setor.

Em particular a fotônica, considerada como uma das principais ciências do século 21, tem apresentado resultados expressivos e relevantes para o setor, que vão desde sensores ópticos simples com lasers de diodo acoplados

a tratores para controle de ervas daninhas até sofisticados sistemas de imagens hiper-espectrais via satélite para acompanhamento de produção e levantamento de propagação de doenças no campo.

Na literatura internacional o número de artigos científicos publicados para temas relacionados à fotônica aplicada à agricultura é aproximadamente dez vezes menor quando comparado a estudos direcionados na área de medicina. Os EUA lideram as pesquisas sobre fotônica aplicada à agricultura com aproximadamente 35% dos trabalhos publicados, seguido pela França (~15%) e pelo Canadá (~10%). Outra parte da produção científica está sendo desenvolvida principalmente em países como Alemanha, Austrália, Itália, Inglaterra, Japão e Espanha.

No Brasil, a aplicação da fotônica no agronegócio ainda é incipiente quando comparada aos países mencionados anteriormente. Existem poucos grupos atuando no tema dentro das universidades e dos centros de pesquisa nacionais. Dentre estes, a Embrapa Instrumentação, de forma pioneira, inaugurou o primeiro laboratório dedicado a aplicações da óptica e da fotônica na agricultura e meio ambiente, em outubro de 2003. Desde então, vem produzindo diversos trabalhos em parceria com universidades e centros de pesquisa, gerando publicações e patentes na área. A localização geográfica da Embrapa Instrumentação (sediada em São Carlos, na região central do Estado de São Paulo) permitiu que, inicialmente, houvesse uma forte interação com instituições como o Instituto Agronômico de Campinas (IAC) e outras unidades da Embrapa no Estado de São Paulo, viabilizando projetos em cooperação que aceleraram o desenvolvimento de pesquisas na área. Foram importantes também cooperações com universidades, tais como a Universidade de São Paulo (USP), Universidade Estadual Paulista (UNESP) e Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atualmente, o Laboratório de Óptica e Fotônica da Embrapa Instrumentação expandiu seu universo de cooperações para todo o Brasil e outros países, como os Estados Unidos, Peru, França e Itália.

Pesquisas Recentes

A agricultura de precisão vem se fortalecendo nos últimos anos, não apenas por aspectos econômicos, mas também por aspectos ambientais. Essa área da ciência preconiza que a gestão da produção agrícola considere a heterogeneidade das condições do campo e, conseqüentemente, da variabilidade espacial e temporal do sistema produtivo. Dessa forma, por exemplo, a aplicação racional de insumos, além de gerar economia para o produtor, é ambientalmente mais sustentável. Entretanto, para que seja possível mapear condições de solo, produtividade e infestação de doenças, além de sistemas georreferenciados, o desenvolvimento de instrumentação

específica para cada um desses fatores torna-se imprescindível. A instrumentação para aplicações em agricultura e precisão deve possuir características de portabilidade e pouco preparo da amostra, para que possa permitir medidas em campo, e se possível, medidas em sistemas embarcados. A demanda por esse tipo de instrumentação para acompanhar processos em todos os passos da agroindústria tem crescido muito nos últimos anos. Além disso, o monitoramento ambiental também tem demandado novas ferramentas que permitam o acompanhamento em tempo real para que se possa fazer intervenções rápidas visando a mitigação de impactos ambientais.

Neste capítulo serão abordados alguns tópicos relevantes voltados ao desenvolvimento de instrumentação com alto potencial de portabilidade e utilização em campo ligados à fotônica com aplicações nos setores agropecuário e ambiental.

2. Técnicas fotônicas disponíveis na Embrapa Instrumentação

Cada faixa de energia do espectro eletromagnético interage com a matéria de uma forma específica. Apenas como exemplo, as vibrações moleculares absorvem energia na região do infravermelho e as transições eletrônicas nas regiões do visível e ultravioleta. Quando se mede a intensidade da radiação absorvida ou emitida pela matéria como função da energia, tem-se um espectro característico da amostra, o qual está intimamente ligado às propriedades químicas do material analisado. Essa área da ciência se chama espectroscopia e é uma ferramenta muito poderosa, tanto na ciência como em desenvolvimentos tecnológicos. A seguir faremos uma descrição básica de algumas técnicas fotônicas que estão baseadas em espectroscopia e imagens que se destacam para aplicações agroambientais.

Espectroscopia de Absorção e Refletância de Luz UV-Visível

A espectroscopia de luz ultravioleta (UV) compreende a região espectral que vai de 100 nm a 700 nm. A luz nessa faixa espectral, aplicada a uma determinada amostra, permite extrair informações sobre a composição química desse material por meio da quantidade de radiação que é absorvida ou refletida (SKOOG et al., 2006). Dependendo do comprimento de onda da luz irradiada, os elétrons das moléculas do material podem absorvê-la efetuando transições para estados eletrônicos mais energéticos. Por esse motivo, a técnica também recebe o nome de espectroscopia eletrônica.

Quando o estado eletrônico da molécula sofre alteração devido à absorção de um fóton de luz, a intensidade total da luz transmitida diminui. As moléculas que absorvem luz na região do visível são chamadas de

cromóforas. A lei de Beer-Lambert, uma forma empírica de quantificar a absorção da luz em um determinado meio óptico, afirma que a quantidade de luz que é absorvida nesse processo é proporcional à concentração da molécula na substância, ao caminho total percorrido pela luz na amostra e a um coeficiente de absorção que é próprio para cada transição eletrônica molecular. Assim, quanto maior a concentração do elemento na substância em estudo, mais luz é absorvida. Podemos equalizar esse comportamento utilizando a equação 1 abaixo:

$$A = a \cdot c \cdot d \quad (1)$$

onde A é a absorbância da luz, quantificada pela expressão: $A = -\log\left(\frac{P_1}{P_0}\right)$ sendo respectivamente P_0 e P_1 a potência da radiação incidente e a potência depois de atravessar o meio. O valor c corresponde à concentração da molécula absorvente no meio, d a distância percorrida pela luz dentro do meio e a é o coeficiente de extinção molar, característico de cada substância.

Dessa maneira, considerando as amostras sempre em uma cubeta de tamanho fixo, a quantidade de luz absorvida dependerá somente da concentração da molécula de interesse e do coeficiente de extinção molar, que é uma constante para cada elemento. A Figura 1 ilustra a absorção da luz passando por uma amostra de tamanho “ d ”. A luz incidente com potência P_0 é atenuada para P_1 , sendo $P_1 < P_0$.

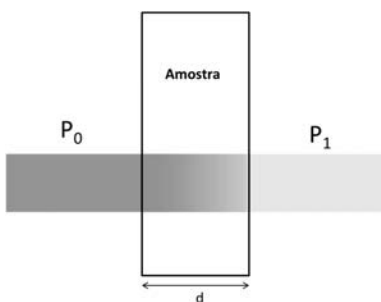


Figura 1. Esquema de absorção da luz incidente ao passar por uma amostra em uma cubeta. A potência incidente P_0 é maior que a absorvida ($P_0 > P_1$).

Assim, pela equação (1), medindo a absorbância “ A ”, sabendo o tamanho da cubeta utilizada “ l ” e o coeficiente de extinção molar “ a ”, é possível determinar a concentração molecular na substância analisada. Outra forma de quantificação é a realização de uma curva de calibração. Como a absorção depende de vários fatores, tais como: temperatura, natureza do solvente, pH da solução e da presença de uma outra substância que interfira no

processo, o método mais preciso é a realização de uma calibração. Devido a essa sensibilidade, as variáveis experimentais devem ser cuidadosamente controladas para possibilitar a identificação e a quantificação das substâncias.

Quando o comprimento da luz é condizente com a energia de transição do elétron na molécula, como visto, ocorre a absorção de energia. Utilizando uma radiação incidente com uma largura espectral grande o suficiente de modo a abranger uma região de interesse, é possível realizar uma varredura espectral e determinar qual região sofreu maior absorção. A Figura 2 ilustra um gráfico de absorção. Na imagem, temos uma região de aumento na absorbância com a representação de um ponto máximo, região onde ocorre uma transição molecular.

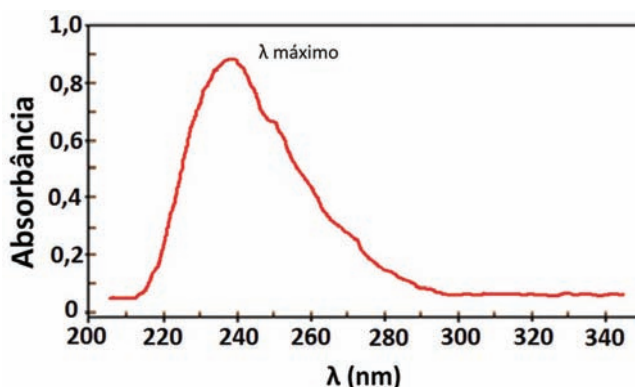


Figura 2. Imagem representando um gráfico de absorbância.

Os valores encontrados de λ_{max} podem ser correlacionados às transições de uma dada molécula e são úteis para determinar os grupos funcionais dentro de uma molécula. As aplicações da técnica são utilizadas comumente na quantificação de diferentes analitos, como macromoléculas biológicas, íons de metais de transição e compostos orgânicos.

Espectroscopia de Fluorescência

Após a absorção de luz, uma molécula pode permanecer no estado excitado por um período de tempo da ordem de alguns nanosegundos (10^{-9} s). Nesse intervalo de tempo, se a molécula possuir muitos modos vibracionais e/ou rotacionais, ou se estiver numa solução em que a probabilidade de colisões seja muito alta, a energia pode ser totalmente dissipada. Entretanto, se ela for suficientemente rígida ou estiver numa solução em baixa concentração, de tal forma que pouca energia seja dissipada, haverá a emissão de luz com uma energia menor do que a incidente. Esse fenômeno se chama

fluorescência. Na Figura 3 (a) temos uma ilustração do processo físico. É importante ressaltar que o mesmo composto pode terminar o processo em um estado vibracional diferente, uma vez que a emissão de fluorescência tem uma certa probabilidade de ocorrer para cada estado vibracional, que é diferente de um estado para o outro. Desta forma, os espectros de emissão de moléculas orgânicas geralmente são bandas largas. Na Figura 3 (b) temos um exemplo de um espectro de emissão típico de uma molécula orgânica.

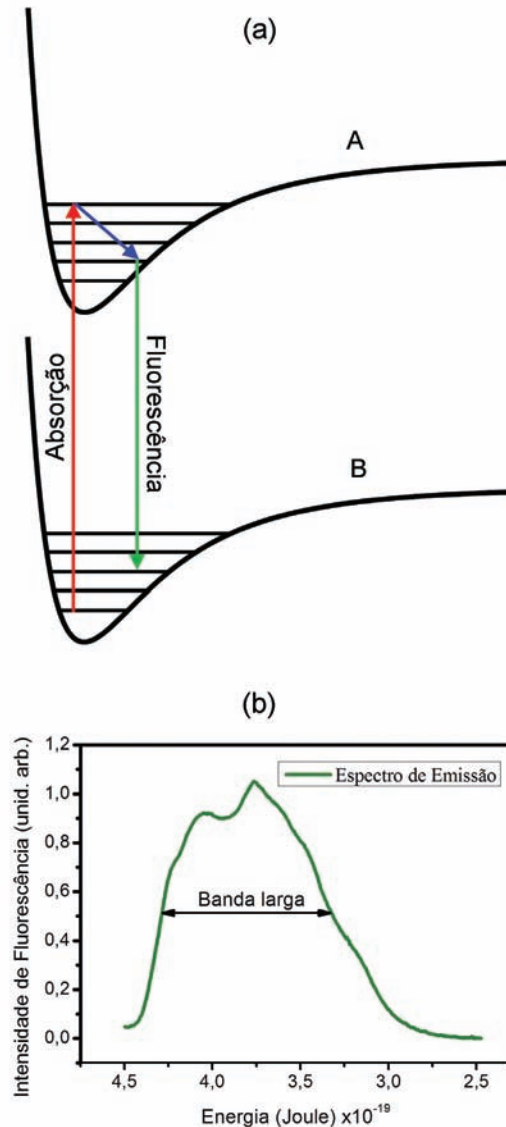


Figura 3. (a): Processo físico envolvido na espectroscopia de fluorescência, onde A e B representam o estado eletrônico fundamental e excitado, respectivamente. Os números representam os estados vibracionais. (b): Típico espectro de emissão de fluorescência para uma amostra de solo.

A espectroscopia de fluorescência é amplamente utilizada nos estudos de estruturas moleculares. Como vantagens, ela apresenta a não destruição da amostra além de sua alta sensibilidade. Seu campo de atuação em temas agroambientais é extremamente vasto, sendo utilizada no estudo de matéria orgânica do solo, no diagnóstico precoce de doenças em plantações, na identificação do grau de contaminação de recursos hídricos etc. As moléculas que emitem fluorescências são designadas por fluoróforos. Nos solos, os grupos funcionais que estão presentes nas substâncias húmicas (HS) representam os principais fluoróforos da matéria orgânica do solo (MOS) (MILLORI et al., 2006). No caso das folhas, eles são representados pelos pigmentos fotossintéticos, como a clorofila e carotenoides.

O termo espectroscopia de fluorescência convencional é utilizado na literatura quando a fonte de luz é uma lâmpada; já o termo LIFS, do inglês *Laser Induced Fluorescence Spectroscopy*, é utilizado quando a fonte é um laser. Nesse caso, uma melhor relação sinal-ruído é obtida devido às características peculiares dos lasers, como alta intensidade, direção e oscilação do campo eletromagnético bem definidos (polarização e coerência) (PARKER; REES, 1962).

O sinal de fluorescência possui uma forte dependência com as características moleculares da amostra (absortividade) e com concentração do fluoróforo. Além disso, para certos materiais, pode haver também uma redução do sinal de fluorescência devido a processos competitivos de absorção da luz por outros cromóforos existentes na amostra e/ou reabsorção da fluorescência pela própria molécula (efeito de filtro interno – *inner filter effect*).

Espectroscopia de Infravermelho (NIRS e FTIR)

Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser utilizada na elucidação de estruturas moleculares complexas, bem como na determinação de grupos funcionais e na identificação de compostos químicos.

Diferentemente das radiações nas regiões do ultravioleta e do visível, que, ao incidirem sobre uma molécula, causam transições eletrônicas, a radiação infravermelha promove alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas (SILVERSTEIN et al., 2006). Por meio dessa técnica espectroscópica podem ser observadas as oscilações do eixo (estiramentos) e do ângulo (deformações) das ligações entre os átomos de um grupo funcional (Figura 4). Esses grupos podem ser identificados no espectro desde que apresentem um momento de dipolo (diferença de polaridade entre os átomos de uma molécula), por exemplo, aqueles contendo oxigênio. A espectroscopia de infravermelho é, porém, difícil de ser interpretada diretamente pela combinação das suas bandas fundamentais, devido a vários problemas como: sobreposição de suas bandas, desvios da lei de Beer, irreprodutibilidade da linha de base, ruídos instrumentais elevados e baixa sensibilidade.

A Espectroscopia de Infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica espectroscópica que detecta as vibrações harmônicas e combinações de vibrações fundamentais (SKOOG et al., 2006). O termo “*infravermelho próximo*” advém da faixa espectral em que a NIRS atua: depois do vermelho em 10.000 cm^{-1} até 4.000 cm^{-1} . Para resolver os problemas inerentes à espectroscopia de infravermelho, a calibração multivariada tem sido aplicada para análise quantitativa de amostras utilizando a técnica NIRS (MADARI et al., 2005; MILORI et al., 2011). Algumas aplicações relevantes com resultados promissores para a técnica são: predições de carbono e nitrogênio do solo (MADARI et al., 2005), avaliação da textura de solos (FERRARESI et al., 2012; MARTIN-NETO et al., 2009) e avaliação da densidade de solos (MOREIRA et al., 2009). Sendo assim, NIRS é um método reproduzível e de baixo custo para a análise quantitativa com alto potencial de aplicação em campo (MILORI et al., 2011; SHEPHERD; WALSH, 2007).

Deformações Axiais



Deformações Angulares

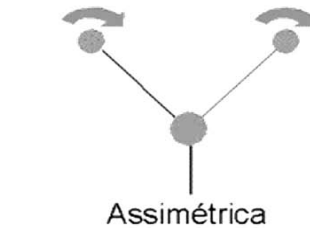
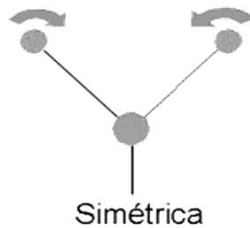


Figura 4. Modos de vibração molecular, característicos da Espectroscopia de Infravermelho. Os sinais **X** e **•** indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente. Oscilações do eixo (estiramentos) e do ângulo (deformações) das ligações entre os átomos de um grupamento funcional.

No Infravermelho médio (região entre 4.000 cm^{-1} e 400 cm^{-1}), usualmente se utiliza a transformada de Fourier para tratamento dos dados, e assim essa técnica ficou conhecida pelo acrônimo FTIR. A utilização de equipamentos

mais modernos também favoreceu o avanço da técnica, permitindo acúmulo de vários espectros em poucos segundos e maior entrada de energia em relação aos instrumentos dispersivos, que são conhecidos como prismas, redes de difração, fendas etc. (BARBOSA, 2007). Aplicações agroambientais importantes da FTIR são: caracterização de substâncias húmicas de solos sob diferentes manejos agrícolas (GONZÁLEZ PÉREZ et al., 2004; MARTIN-NETO et al., 2009) e diagnóstico de doenças em plantas utilizando folhas *in natura* (CARDINALI et al., 2012).

LIBS - Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser

A técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, LIBS, do inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, assume um papel emergente na análise e na identificação da composição elementar de materiais. Com a habilidade de analisar e identificar elementos químicos em tempo real em materiais sólidos, líquidos ou gasosos, a técnica LIBS se mostra versátil e com potencial de medidas *in situ*, uma vez que não necessita de um rigoroso processo de preparação da amostra, o que ainda elimina a produção de resíduos químicos ou produtos de combustão (SANTOS et al., 2012).

Na técnica LIBS, a amostra recebe energia de pulsos de laser extremamente curtos, que variam de um alguns femtossegundos (10^{-15} s) a alguns nanossegundos (10^{-9} s), em uma pequena região, da ordem de décimos de milímetro. Essa incidência energética remove uma pequena porção do material, tipicamente no intervalo de picogramas (10^{-12} g) até nanogramas (10^{-9} g), o que induz a produção de um plasma. Aos olhos do espectroscopista, o plasma é visto como uma faísca de luz branca vinda da região onde o laser incide no material.

Inicialmente, o plasma é gerado a uma temperatura de 100.000 °C e, após alguns microssegundos (10^{-6} s), atinge 5.000 °C a 20.000 °C. Essa alta temperatura inicial é capaz de quebrar as ligações químicas do material (breakdown), produzindo assim íons, espécies atômicas e moleculares neutras, excitadas e ionizadas que emitem luz em linhas bem definidas após algumas dezenas de nanossegundos da produção do plasma. Essa luz emitida é então coletada por uma lente e/ou fibra óptica e examinada por um monocromador (espectrômetro). Como resultado, obtemos "uma impressão digital do material", um conjunto de linhas de emissão, que, juntas, formam o que chamamos de espectro de emissão LIBS.

A posição da linha de emissão identifica o elemento presente na amostra e, com uma calibração apropriada, a intensidade da linha nos permite quantificar esse elemento. A Figura 5 ilustra uma montagem experimental básica da técnica LIBS.

Geralmente, o espectro LIBS utilizado na análise é uma média de vários espectros adquiridos (vários pulsos de laser), uma vez que cada pulso de laser gera um plasma e um espectro. Desse modo, uma maior acurácia e precisão são obtidas (SILVA et al., 2008). A calibração do espectro LIBS pode ser feita utilizando algumas técnicas de referência, como o ICP (*Inductively coupled plasma*) ou CHNS, ou usar alguns picos do próprio espectro como referência, técnica conhecida como *calibration free* (PEREIRA et al., 2010).

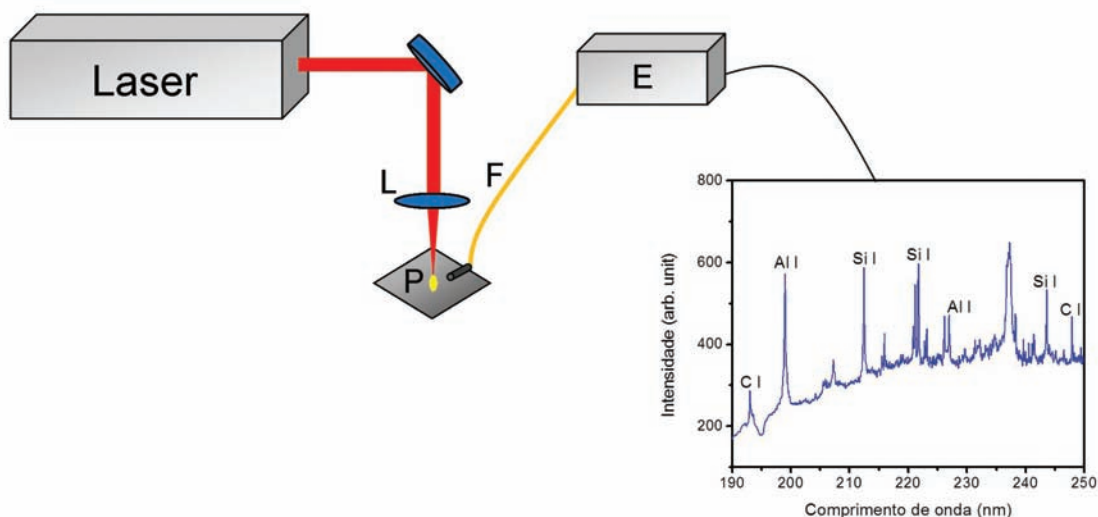


Figura 5. Montagem experimental básica da técnica LIBS. L: lente de focalização dos pulsos de laser; P: plasma gerado na amostra; F: fibra óptica de coleta da luz emitida pelo plasma e E: espectrômetro. Um típico espectro LIBS é mostrado após a detecção do espectrômetro com algumas linhas identificadas.

Imagens

Muitos estudos têm sido realizados para alavancar a instrumentação agropecuária e ampliar o entendimento de informações provenientes das alterações do metabolismo em plantas em decorrência de estresses bióticos e abióticos em lavouras ou para monitorar a qualidade de ambientes aquáticos por meio da distribuição de florescimento de algas (CHAERLE et al., 2003; PEREIRA et al., 2011a, 2011b; WALKER et al., 2002). Existem diversos sistemas de imagens utilizados para esse fim, como: imagens de fluorescência, imagens termais, imagens multiespectrais e hiperespectrais. Esses métodos são interessantes por não serem invasivos e não necessitarem de preparo de amostra (JENSEN, 2009; KIM et al., 2003; LICHTENTHALER; MIEHÉ, 1997). Existem muitos tipos de dispositivos de

imagem que permitem o monitoramento ambiental como as câmeras digitais, microscópios de fluorescência, lupas, sensores multiespectrais e hiperespectrais, entre outros, utilizados para esse fim. Como exemplo, essas medidas podem ser feitas por meio do sensoriamento remoto via satélite, por sistemas embarcados em VANT's e por sistemas radar-laser acoplados em LIF-LIDAR (BARBOSA, 2003).

Cada tipo de imagem retorna dados característicos, cujas necessidades de uso dependerão das aplicações propostas. Por exemplo, uma rápida visualização de estresses bióticos em plantas pode ser definida por meio de uma análise conjunta de imagens de fluorescência e termal, pois podem informar as alterações de fotossíntese, transpiração ou ambas (CHAERLE et al., 2003). Alguns exemplos de informações extraídos de imagens são: as perdas de atividades fotossintéticas e o teor metabólico secundário; os crescimentos estruturais de uma superfície e as características de pigmentação; e as características de transpiração e congelamento (CHAERLE; STRAETEN, 2001).

O espectro de fluorescência medido em folha traduz a concentração dos pigmentos fotossintéticos como clorofilas e carotenoides, que são os fluoróforos da folha, e são um importante indicador da saúde e vitalidade da planta (PEREIRA et al., 2011a, 2011b). Além disso, a técnica tem pouca dependência com relação à morfologia e anatomia da folha de forma que qualquer alteração no espectro da fluorescência foliar obtido com esse sistema é com relação a alguma adversidade que acomete a planta, como pragas e doenças (KIM et al., 2003; LICHTENTHALER; MIEHÉ, 1997). Ao ser excitada no ultravioleta, a folha apresenta uma banda larga de emissão no azul e no verde, que está relacionada com alguns constituintes, como a lignina e o ácido ferúlico, e uma outra banda na região espectral do vermelho e infravermelho, em torno de 670-680 nm e 730-740nm (KIM et al., 2003; LICHTENTHALER; MIEHÉ, 1997), que correspondem à emissão característica da clorofila. Por meio da fluorescência foliar é possível diagnosticar e diferenciar doenças que apresentam características sintomáticas muito similares ou com período de latência muito prolongado, pois ela é capaz de detectar alterações químicas e físicas provocadas na planta. Dessa forma, a fluorescência foliar passa a ser uma impressão digital dos processos que estão ocorrendo na planta, uma vez que a manifestação de doenças e pragas apresenta características muito peculiares diferentemente de quando investigadas somente com inspeção visual.

O laboratório de Óptica e Fotônica da Embrapa Instrumentação possui dois sistemas para obtenção de imagens e já os utilizou para o diagnóstico de doenças em citros, demonstrando o potencial dessa técnica (PEREIRA et al., 2011a, 2011b). O primeiro sistema obtém as imagens de fluorescência com um estereomicroscópio modelo Lumar V12 (fabricante Zeiss), e as amostras de plantas saudáveis e doentes são excitadas na região do UV com uma

lâmpada de mercúrio e um filtro óptico passa banda que permite selecionar a banda de excitação com máximo em 365 nm e largura de 20 nm. O estereomicroscópio está conectado a um computador dedicado para essa análise e o programa computacional utilizado é fornecido pelo fabricante (PEREIRA et al., 2011a).

O segundo sistema obtém imagens de fluorescência induzida por laser (LIFI), como mostrado na Figura 6. Para isso, o sistema é constituído por um laser de diodo emitindo em 473 nm, uma lente divergente, um filtro passa banda e uma câmera digital Sony de 8 megapixels (PEREIRA et al., 2011b). O filtro passa banda impede a passagem da luz azul utilizada para excitar a clorofila e permite que as bandas verdes e vermelhas passem por ela. Esse sistema de imagem de fluorescência funciona da seguinte forma: a luz emitida pelo laser é expandida pela lente divergente, o que aumenta a área de incidência do feixe sobre a folha. Após ser excitada, a folha emite luz principalmente nas regiões espectrais verde, vermelho e infravermelho.

Aliado aos sistemas de imagem de fluorescência, o sensoriamento da radiação infravermelha termal, dentro do intervalo de 8-14 microm, auxilia na identificação específica de estresses em plantas a partir de suas características termais e poluição em corpos d'água.

As alterações térmicas devido a estresses bióticos em plantas correspondem principalmente às alterações no seu processo de transpiração. A transpiração e a troca de gases na planta são controladas pelos estômatos, que podem ser compreendidos como diminutas válvulas localizadas na epiderme das folhas da planta (CHAERLE; STRAETEN, 2001; CHAERLE et al., 2003). Em caso de estresse hídrico, por exemplo, os estômatos fecham para retenção da água, o que conseqüentemente reduz a transpiração da folha. Nesse caso, um pequeno aumento de temperatura na superfície da folha é observado. Dessa forma, a termografia é muito útil para monitorar instantaneamente e remotamente a funcionalidade dos estômatos da planta.

Os sistemas multiespectrais e hiperespectrais registram a energia refletida ou emitida de uma área de interesse em múltiplas bandas do espectro eletromagnético (JENSEN, 2009). Nessas imagens observa-se uma assinatura espectral para cada tipo de material analisado, ou seja, variações específicas de intensidade com o comprimento de onda (ALMEIDA, 2008; STEFFEN et al., 1996). A folha verde absorve luz na região visível do espectro solar preferencialmente nas bandas azuis e vermelhas, devido aos pigmentos da folha como as clorofilas e os carotenoides. Sendo assim, na região do visível, a maior reflectância está concentrada na banda do verde (ALMEIDA, 2008; STEFFEN et al., 1996). Na região do infravermelho, a maior reflectância está no infravermelho próximo e é o resultado da interação da radiação com a estrutura superficial da folha e com a água (ALMEIDA, 2008; STEFFEN et al., 1996; CHAERLE; STRAETEN, 2001; LENK et al., 2007). Portanto, alterações da curva

de reflectância resultam mudanças no desenvolvimento, estresses bióticos e abióticos da planta (ALMEIDA, 2008; STEFFEN et al., 1996; CHAERLE; STRAETEN, 2001; LENK et al., 2007).

Para o levantamento da curva espectral de folhas verdes, o laboratório de Óptica e Fotônica da Embrapa Instrumentação possui uma câmera espectral da Specim Imaging Ltda. que, integrada a ela possui um espectrômetro V10E, que trabalha dentro do intervalo 400-1.000 nm com resolução espectral nominal de 2,8 nm, e uma câmera Hamamatsu de 1.344 x 1.024 pixels. Tanto o espectrômetro como a câmera estão alinhados e calibrados a uma base comum. Na parte frontal desse sistema, foi incluído uma unidade de scanner que permite varrer objetos estacionários em um laboratório ou em campo. O scanner possui um motor de passo de grande precisão e gira um espelho de alta qualidade localizado em frente à lente da câmera de forma a construir, linha por linha, a imagem espectral completa do objeto.

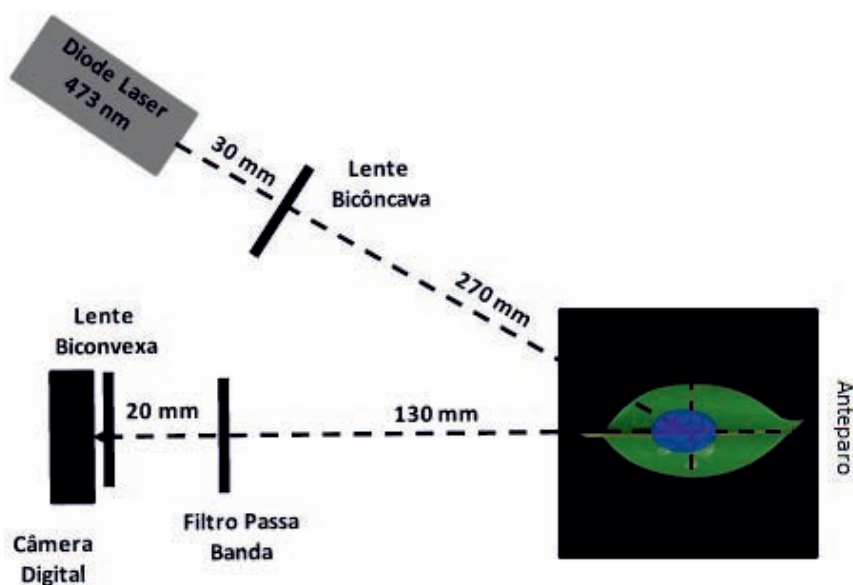


Figura 6. Esquema do sistema de Imagem de fluorescência montado nos laboratórios de Óptica e Laser da Embrapa Instrumentação.

3. Aplicações das técnicas fotônicas

Mudanças climáticas e carbono do solo

A importância dos estudos de matéria orgânica do solo (MOS) e substâncias húmicas vem crescendo de forma muito significativa no Brasil e no mundo. Esse crescimento deriva de várias questões relevantes e, entre elas, está a necessidade de um melhor entendimento sobre o ciclo de carbono

no planeta. A constatação é que, com o aumento da concentração de gás carbônico e de outros gases do efeito estufa por ações antrópicas, a temperatura do planeta está aumentando, por conseguinte, potencializando mudanças climáticas globais. Assim, o desafio para a redução das emissões dos chamados gases do efeito estufa é uma importante questão para a humanidade. O solo é o terceiro maior reservatório de carbono do nosso planeta, e por meio das atividades agrícolas, podemos utilizá-lo como sumidouro de carbono da atmosfera via fotossíntese e sequestro de carbono no solo. O sequestro de carbono caracteriza-se pela conversão do dióxido de carbono da atmosfera em massa vegetal por meio da fotossíntese das plantas. Por meio de um manejo adequado dessa biomassa pode-se reter parte do carbono no solo (LAL, 2004).

Devido à extensão do território brasileiro e o seu potencial agrícola, com relevantes atividades agrosilvopastoris, o manejo adequado do solo pode impactar positivamente o balanço de carbono do sistema produtivo brasileiro. A incorporação de carbono no solo e os mecanismos físico-químicos de sua estabilização demandam estudos sobre as substâncias húmicas, a porção mais recalcitrante da MOS. A avaliação quantitativa e qualitativa do carbono no solo tem sido fundamental em diversas áreas da ciência do solo, e as técnicas fotônicas merecem destaque por apresentar algumas vantagens comparadas com técnicas tradicionais. O potencial dessas técnicas para medidas *in situ* é enorme, podendo se transformar em ferramentas interessantes para análises ambientais. Além disso, a ausência ou o pouco preparo da amostra fazem dessas técnicas também um atrativo para aplicação em larga escala, seguindo os preceitos da Química Verde, ou seja, métodos analíticos nos quais é reduzido ou eliminado o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Métodos espectroscópicos, como NIRS, LIBS e LIFS, têm conseguido unir precisão, exatidão, simplicidade, rapidez, pequena geração de resíduos e custo acessível para a análise de solos.

Madari et al. (2005) utilizaram a NIRS na determinação quantitativa do carbono total e do nitrogênio em amostras de solos e estimaram o mecanismo de acúmulo de carbono afetado pela dinâmica estrutural do solo em sistemas de manejo convencional, conservacionista e em florestas naturais secundárias. A NIRS também foi avaliada na estimativa de distribuição do tamanho de partícula do solo e agregação. Ferraresi et al. (2012) utilizaram a espectroscopia de NIRS para quantificar matéria orgânica e textura de solos utilizando calibração multivariada, na qual foi possível diferenciar solos de classes distintas, locais de coletas, manejos dos solos e textura. Moreira et al. (2009) mostraram a potencialidade de aplicação da técnica para a estimativa da densidade de solo. Silva et al. (2008) utilizaram sistemas LIBS de bancada e portátil no desenvolvimento de metodologia para quantificação

de carbono em solo, empregando modelos de regressão linear simples e crescimento exponencial. A curva de calibração obtida conseguiu fazer a predição do teor de carbono de amostras desconhecidas com um erro em torno de 0,1%.

Dentro do contexto de caracterização da MOS e para obter informações estruturais do carbono, a LIFS tem se mostrado bastante sensível e com resultados bastante promissores (SEGNINI et al., 2010, 2013). Milori et al. (2006) estudaram o uso da LIFS em amostras de solo para avaliar o índice de humificação da MOS (H_{LIFS}) e obtiveram correlações significativas com os índices de humificação propostos anteriormente para ácidos húmicos dissolvidos (MILORI et al., 2002). Os autores concluíram que o sinal de fluorescência emitido por uma amostra de solo excitado com radiação entre o azul e o ultravioleta próximo é devido às estruturas mais complexas da matéria orgânica do solo, cuja concentração aumenta durante o processo de humificação da MOS. Segnini et al. (2010) mostraram que, para os solos de turfeiras andinas, o grau de humificação da MOS avaliado por um equipamento de LIFS portátil possui uma correlação de aproximadamente 90% com o número de radicais livres do tipo semiquinona dos ácidos húmicos extraídos desse solo medidos com a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica. Em outro experimento, Segnini et al. (2013) utilizaram a LIFS para a avaliação da humificação da MOS em sistemas de manejo convencional e plantio direto em plantações de cana-de-açúcar crua do estado de São Paulo. Os resultados mostraram que o revolvimento do solo no sistema de plantio convencional foi responsável pelos maiores valores de H_{LIFS} , principalmente na camada de 0-20 cm, onde ocorreu o revolvimento. Os resultados mostraram que o plantio direto incorpora material orgânico, entretanto, o acúmulo de carbono observado é bastante frágil em função do baixo grau de humificação da MOS (Figura 7). A manutenção da palha na superfície do solo e a adoção de plantio direto nas plantações de cana-de-açúcar são estratégias que podem promover o sequestro de carbono, no entanto, o manejo não pode ser descuidado em função da labilidade do material incorporado. Esse tipo de sistema tende a crescer no Brasil com resultados promissores para o setor.

Quantificação de nutrientes e contaminantes no solo

Nutrientes em solos

O desenvolvimento de métodos precisos e rápidos para medir os nutrientes do solo e da planta é importante para aumentar a produtividade da agricultura, bem como reduzir os custos de produção. Para determinar a concentração de nutrientes no solo, a prática comum para os agricultores é coletar amostras do solo de lavouras e transportá-los aos laboratórios de

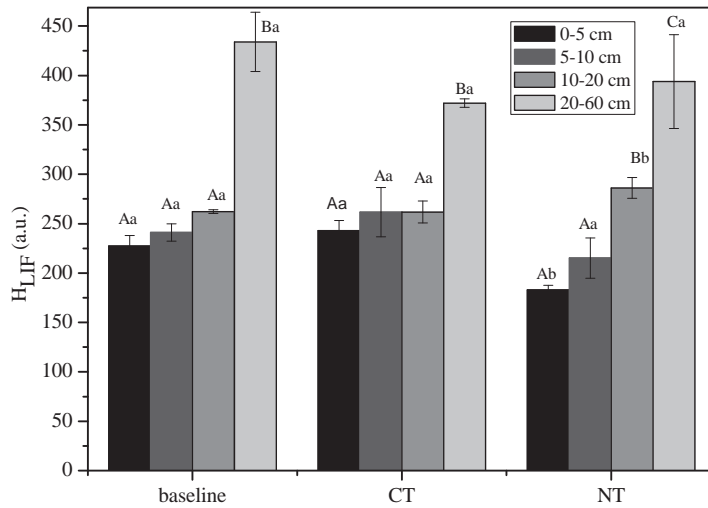


Figura 7. Valores de humificação da matéria orgânica do solo (H_{LIF}) obtidos por Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS) em diferentes profundidades de solo e sistemas de manejo: referência (amostragem anterior ao estabelecimento dos sistemas de manejo), plantio convencional (PC) e plantio direto (PD). Valores médios para 3 repetições. Letras maiúsculas comparam índices de todas as profundidades para cada sistema de manejo e letras minúsculas comparam os índices referentes à mesma profundidade para todos os sistemas de manejo. Valores médios seguidos da mesma letra não diferem estatisticamente (pelo teste de Tukey; $p < 0,05$).

Fonte: Segnini et al. (2013).

análise de solo especializados. Uma vez que os resultados estão disponíveis (normalmente depois de uma ou duas semanas), os agricultores podem ajustar a aplicação de adubo conforme a necessidade de cada região. Técnicas convencionais para análises de solos são demoradas e caras, e as variáveis que afetam o rendimento das culturas não podem ser modificadas e otimizadas em tempo real.

Embora técnicas eletromagnéticas, óticas, mecânicas, acústicas e eletroquímicas estejam atualmente disponíveis para a caracterização de solos, são poucas as tecnologias que podem avaliar a concentração de nutrientes em solos em tempo real. Muitos pesquisadores concordam sobre a necessidade de novas tecnologias para determinar as propriedades do solo *on-the-fly*, de acordo com os requisitos da agricultura de precisão (AP). Tecnologias, tais como (LIBS), que obtêm os resultados em tempo real poderiam satisfazer as demandas analíticas da AP (DÍAZ et al., 2012).

Em um único espectro LIBS é possível obter informação qualitativa acerca da composição da amostra. Entretanto, a análise quantitativa exige um modelo confiável de calibração analítica. Métodos quimiométricos vêm sendo aplicados a diferentes métodos analíticos e a técnica LIBS tem sido

cada vez mais associada a esses métodos, a fim de melhorar o seu desempenho analítico em relação à curva de calibração padrão (SIRVEN et al., 2006). Técnicas quimiométricas, tais como: análise de componentes principais (PCA), mínimos quadrados parciais (PLS) e rede neural artificial (RNA) têm sido aplicadas para extrair informação espectral em diferentes técnicas analíticas (FERREIRA et al., 2008). Por exemplo, a utilização da RNA como uma estratégia de calibração para determinação de Cu em amostras de solo, utilizando um sistema LIBS portátil. Outro exemplo é o método Multilayer perceptron (MLP), um tipo de RNA que também pode ser utilizado como um modelo de calibração para as determinações analíticas. O método MLP associado à técnica LIBS foi aplicado com sucesso na estimativa de Ba, Co, Cu, Mn, Ni, V e Zn em dois tipos de solos para estudos de sustentabilidade (FERREIRA et al., 2011). Outras formas de análise quantitativas são aplicadas em LIBS, como os métodos que empregam algoritmo *calibration free* (sem o uso de curvas de calibração), proposto em (CIUCCI et al., 1999), têm sido aplicados para reduzir os efeitos da matriz em solos.

Contaminantes em solos

O termo "traços de elementos" é amplamente utilizado na literatura e existe um consenso geral em considerar como traço de um elemento a ocorrência no ecossistema em concentrações mínimas (menos do que 0,1%) (SENESI et al., 2009). Muitas vezes, esse termo refere-se a elementos que são essenciais ou tóxicos em pequenas quantidades para microrganismos, organismos vegetais e animais, incluindo seres humanos. No caso dos contaminantes ou poluentes, a definição de traço de elemento é usada quando suas concentrações, apesar de pequenas, são superiores aos seus níveis naturais. Entre os traços de contaminantes mais prejudiciais para o solo são Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn e vários outros.

O solo é unanimemente considerado como um dos reservatórios mais importantes dos metais pesados liberados por atividades humanas. Análise de metais pesados de solos naturais e poluídos é geralmente realizada por meio da utilização de espectroscopia de absorção atômica (AAS) ou espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) em extratos de solos adequadamente obtidos. Nos últimos anos, a técnica emergente (LIBS) tem sido amplamente aplicada, com o aumento do sucesso para a análise qualitativa e quantitativa de um certo número de metais pesados em amostras de solo, com simplificação relevante das metodologias convencionais (SENESI et al., 2009). Porém, a técnica ainda requer mais estudos antes ser aplicada para qualquer tipo de amostras de solo. Senesi et al. (2009) mostraram que a presença do teor de metais pesados, principalmente cromo, em solos e lamas de depuração pode ser medida de forma

adequada pela técnica LIBS. Também foi demonstrada a linearidade existente entre os sinais de LIBS normalizados e as concentrações de diversos metais pesados determinados por ICP.

Sirven et al. (2006) investigaram a concentração de cromo de um solo usando uma análise de redes neurais de espectros LIBS. O potencial de redes neurais para a classificação qualitativa de três solos diferentes foi investigada e comparada com PCA. As redes neurais mostram-se ser mais eficazes com uma taxa de identificação correta de 100%.

Avaliação de fertilizantes

O uso de fertilizantes na agricultura tem crescido substancialmente nos últimos anos. O principal motivo é a necessidade de aumento na produtividade agrícola para acompanhar o crescimento populacional. Os fertilizantes podem ser de origem orgânica ou inorgânica e são responsáveis por repor os principais nutrientes necessários à planta, como o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K). A maior parte do fertilizante produzido vem de recursos não renováveis e sua aplicação de forma otimizada é muito importante. Para isso, é muito importante o desenvolvimento de técnicas que informem a quantidade de nutrientes nos fertilizantes.

Uma das técnicas que são utilizadas para tal finalidade é a espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O processo se dá por meio de um plasma de argônio à temperatura de aproximadamente 7.000 K. A amostra de fertilizante é então lançada no interior do plasma em forma de neblina e, ao entrar em contato direto com o plasma, ocorrem as emissões de luz com comprimentos de onda característicos dos átomos presentes no material. Analisando a luz que é emitida, conseguimos precisar quais elementos e em que quantidade estão presentes no material. Apesar dessa técnica apresentar um resultado confiável, não é uma medida ágil e barata, pois a amostra passa por um processo de digestão em ácido e em forno micro-ondas, demorando algumas horas e gerando resíduos que não são de simples descarte.

Outra técnica que vem sendo bastante empregada é o LIBS, acrônimo para *laser induced breakdown spectroscopy*. A Embrapa Instrumentação tem dado grande atenção ao potencial dessa técnica com a obtenção de um LIBS comercial e a montagem de um LIBS duplo pulso, que aumenta em até uma ordem de grandeza a sensibilidade da medida.

Em um trabalho recente, desenvolvido em 2012 por pesquisadores da Arábia Saudita (FAROOQ et al., 2012), foi feito um estudo específico utilizando LIBS em fertilizantes. Com apenas alguns tiros de laser, foram capazes de detectar as abundâncias relativas de mais de quinze elementos químicos presentes em um determinado tipo de fertilizante (DAP – *Diammonium*

phosphate). Isso foi feito por meio da análise de várias linhas de emissão para os vários elementos presentes nos fertilizantes. Ponderando a intensidade de cada linha medida em relação aos cálculos da mecânica quântica que indicam a intensidade prevista para cada transição, é possível descobrir um valor que será proporcional a sua concentração relativa no fertilizante. Assim, por exemplo, é possível descobrir que a concentração de fósforo em uma determinada amostra é duas vezes mais alta que a de manganês, apenas dividindo os valores obtidos para duas linhas de transição correspondentes a cada elemento. Se fizermos a razão para todos os elementos e assumirmos que a soma da concentração desses elementos é 100%, é possível descobrir a distribuição completa dos elementos no fertilizante com apenas alguns tiros de laser. Esse é um resultado muito importante para a análise de fertilizantes, contudo esse tipo de análise se restringe a amostras não muito complexas, ou seja, com poucos elementos químicos presentes. Para análises no Brasil, há grande interesse em se trabalhar com fertilizantes orgânicos também, que apresentam maior complexidade na sua composição, necessitando de uma abordagem diferenciada.

Com o intuito de incluir fertilizantes orgânicos e organominerais nas quantificações elementares, a Embrapa tem se dedicado com afinco nas pesquisas em LIBS. Nosso objetivo é utilizar uma abordagem diferenciada ao analisar o espectro fornecido pelo LIBS de forma a incluir tanto amostras mais complexas como as simples nas análises, englobando todo o tipo de fertilizante existente. Com uma abordagem mais robusta, o foco do estudo se baseia na análise dos macronutrientes para a planta, que são N (nitrogênio), P (fósforo) e K (potássio). Nesse processo, os fertilizantes são triturados, peneirados e prensados formando pastilhas antes de serem submetidos ao LIBS. Após pastilhado, o fertilizante é inserido em uma câmara protegida na qual ocorrem os disparos do laser e a aquisição do espectro. Em seguida são selecionadas as regiões do espectro onde estão as linhas dos elementos para efetuar a análise. A Figura 8 mostra a região para os três macronutrientes em questão (N, P, K).

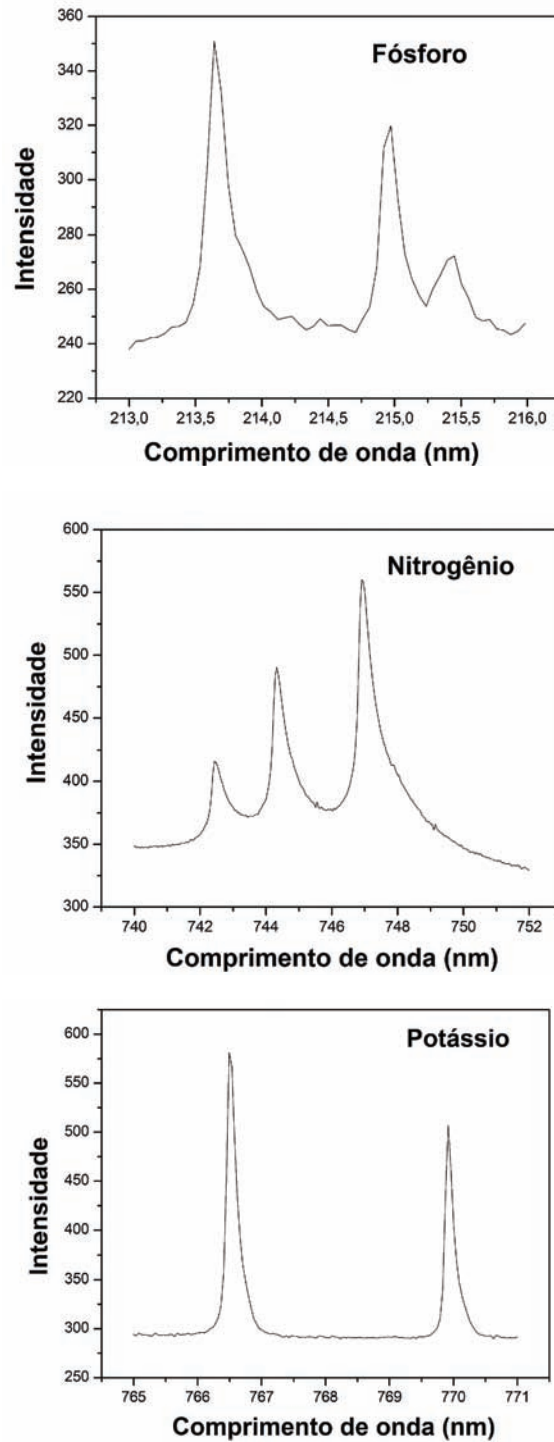


Figura 8. Linhas de emissão para N, P, K.

A linha de emissão, como dito anteriormente, é proporcional à concentração do elemento na amostra. Com análises que envolvem a normalização e a correção dos espectros para a obtenção da área de cada linha, é possível correlacionar o valor da área com a concentração do elemento no fertilizante, que é obtida por meio de uma técnica padrão (geralmente o ICP) e assim montar uma curva de calibração. Uma vez determinada a curva de calibração, a concentração dos elementos é medida diretamente no LIBS de maneira rápida e barata, sem a necessidade de preparo complexo das amostras. Assim, por meio dessa correção das linhas, consegue-se eliminar a influência da complexidade da amostra e medir a concentração dos elementos para fertilizantes orgânicos, organominerais e minerais. O próximo objetivo é utilizar essas técnicas de análise para montar um equipamento portátil que execute tais medidas em solo *in situ* e forneça ao produtor rural a medida dos principais componentes dos fertilizantes e possibilite também o mapeamento da propriedade rural, identificando as deficiências e permitindo o uso consciente do fertilizante, aumentando a produtividade.

Diagnóstico de estresses bióticos e abióticos em plantas

Atualmente, devido às doenças causadas por bactérias e vírus, as alternativas dos produtores são as inspeções das áreas agrícolas, eliminação de plantas contaminadas e pulverizações para controle de vetores. Todas essas medidas acarretam aumento no custo de produção. Dessa forma, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos de diagnóstico precoce de doenças, valendo-se de técnicas que permitam respostas rápidas e de baixo custo, visando o monitoramento e o controle da infestação. Quando uma planta está doente, as propriedades físicas e químicas de suas folhas são alteradas. Essas alterações podem ser monitoradas por técnicas fotônicas aplicadas em órgãos da planta (CHAERLE et al., 2003; LICHTENTHALER; MIEHÉ, 1997).

As plantas são constituídas por importantes fluoróforos, como os pigmentos fotossintéticos, clorofila, carotenoides e outros metabólitos secundários, como cafeína e flavonoides. Ao excitar uma folha com luz ultravioleta ou azul, ela emitirá uma fluorescência alargada com um máximo em 450 nm e um pico em 530 nm, além dos dois picos característicos da emissão da clorofila em 680 nm e 740 nm (KIM et al., 2003; LICHTENTHALER; MIEHÉ, 1997). O estudo da fluorescência emitida por uma folha traz informações valiosas a respeito da distribuição e irregularidades da atividade fotossintética da folha, além de ser capaz de monitorar a captação de herbicidas pela planta ou simplesmente como um indicador de estresses bióticos e abióticos das plantas (CHAERLE et al., 2003).

Há 10 anos, o Laboratório de Óptica e Fotônica da Embrapa Instrumentação vem testando com sucesso algumas técnicas fotônicas para

diagnosticar algumas doenças dos citros, como CVC, HLB e cancro (CARDINALI et al., 2012a; PEREIRA et al., 2010, 2011a, 2011b). Essa cultura foi escolhida por ser alvo constante de pragas e doenças capazes de causar danos irreversíveis ao setor. Entretanto, essas técnicas também estão sendo expandidas para outras culturas, como soja (BEBEACHIBULI et al., 2013), feijão, mamão, cana-de-açúcar e algodão.

Atualmente, o diagnóstico mais confiável para o *Citrus Greening* é a análise de PCR (*Polymerase Chain Reaction*). Nesse método o diagnóstico da doença é feito baseado na análise molecular das folhas de plantas suspeitas em busca do DNA (ácido desoxirribonucleico) da bactéria causadora do *Citrus Greening* (*Candidatus Liberibacter ssp*). Entretanto, a detecção do DNA da bactéria por PCR convencional só é possível em folhas sintomáticas. Para o diagnóstico em folhas assintomáticas (sem sinais visíveis da doença), existe uma variação mais sensível da técnica, chamada PCR de tempo real, cuja sensibilidade é pelo menos 2.000 vezes maior comparada à técnica convencional, e consegue diagnosticar a doença dois meses antes de os sintomas aparecerem (TEIXEIRA et al., 2008).

As principais técnicas fotônicas utilizadas no laboratório de Óptica e Fotônica da Embrapa Instrumentação para determinar estresse biótico em plantas foram: Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS), Imagens de Fluorescência (LIFI), Espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) e por Espectroscopia de absorção infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Para a avaliação do potencial de cada técnica fotônica, as medidas foram realizadas com três classes de folhas: saudáveis (controle), doentes sintomáticas e doentes assintomáticas. Os espectros de cada classe foram armazenados em um banco de dados e por meio de mineração de dados e modelos de classificação os dados foram avaliados para diferenciar as três classes. Para a validação, outro conjunto de amostras foi utilizado para testar o modelo.

O princípio do LIFS está fundamentado em avaliar a emissão de fluorescência de folhas de citros (parte representativa da planta para estudo de metabolismo) como indicativo da condição da planta (saudável ou contaminada) (CARDINALI, 2012). O método permite diagnosticar precocemente a doença de forma rápida e viável em larga escala. Resultados dessa técnica apontam taxa de acerto em torno de 83% na capacidade de diferenciação entre as doenças CVC e HLB e 93% de diferenciar entre uma planta doente HLB e uma saudável.

A técnica de imagem de fluorescência foi testada em folhas de citrus saudáveis, doentes sem sintoma e doentes com sintoma de HLB. A técnica foi muito promissora em diferenciar folhas saudáveis, com e sem sintoma de HLB (PEREIRA et al., 2011a, 2011b). A Figura 9 apresenta um exemplo de imagem

de fluorescência obtida com o sistema experimental LIFI. Por meio da análise de 10 descritores de cores, R, G, B, H, S, V, Rr, rG, rB e L das imagens de fluorescência, foi calculado o valor-t pelo teste-t de Student. As informações obtidas a partir dos valores médios para o descritor verde, G, forneceram variações suficientes para determinar a condição da planta. Com a técnica foi possível diagnosticar plantas doentes após o primeiro mês de inoculação.

Em outro trabalho foi utilizada a Espectroscopia de absorção infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e um classificador PLS para diagnosticar duas doenças: *Huanglongbing* (HLB) e *Citrus Variegates Chlorosis* (CVC) em folhas *in natura* (CARDINALI et al., 2012; CARDINALI, 2012). A combinação FTIR e PLS permitiu identificar cada uma das classes com um acerto de 94%, diferenciando folhas saudáveis de HLB-assintomáticas com uma taxa de acerto superior a 95%.

Por meio da investigação de alterações nutricionais do citros usando o LIBS, é possível não apenas diagnosticar, mas também diferenciar doenças de déficits nutricionais, como ocorre entre os sintomas do HLB e os de déficit nutricional por Zn (PEREIRA et al., 2010). Utilizando o sistema LIBS de bancada, foram investigados os constituintes inorgânicos de folhas de citros saudáveis e doentes inoculadas com HLB. A novidade do método proposto é que a composição inorgânica obtida com o LIBS torna-se uma impressão digital das folhas saudáveis e doentes. Utilizando ferramentas de quimiometria, foi possível construir um modelo de calibração capaz de diagnosticar efetivamente 90% das amostras com nível de significância de 95%.



Figura 9. Imagens de fluorescência obtidas com o sistema experimental LIFI.

Sistemas aquáticos

A produção de pescados cresce em importância no cenário internacional por ser a fonte de proteína animal que mais cresce em consumo no mundo. Estudos da FAO indicam que o consumo mundial de pescados cresceu 13% entre 2004 e 2009, e as estimativas dos Estados Unidos – 2012, indicam que a demanda global por esses produtos irá aumentar 70% em 30 anos. O aumento de renda e a demanda por proteínas vem assegurando o crescimento do consumo mundial de pescados. Estimativas do Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA) e da Organização Mundial de Alimentos (FAO, 2012), citadas por Sidonio et al. (2012), indicam que a capacidade de produção do Brasil poderá atingir até 20 milhões de toneladas por possuir grande potencial produtivo para a aquicultura, considerando a sua extensão costeira e dimensão territorial. O Brasil dispõe de 13% da água doce do planeta, incluindo áreas alagadas artificialmente pela construção de barragens de hidroelétricas que possibilitam a produção em tanques-rede em águas da União, bem como áreas para produção de viveiros escavados (ITUASSÚ, 2013; SIDONIO et al., 2012).

A criação de peixes surge como uma opção de diversificação para o produtor rural. No Brasil, a maior parte das atividades relacionadas com piscicultura ocorre em propriedades rurais comuns e, na grande maioria, em fazendas dotadas de açudes e represas (ITUASSÚ, 2013). Além dos viveiros de rede dos açudes, os viveiros escavados vêm ganhando destaque. Com seis meses o produtor já começa a ter sua primeira produção e a rentabilidade gira em torno de 30%, já que não requer muita mão de obra.

Segundo o autor Daniel Rabello Ituassú (2013), um dos requisitos fundamentais para garantir a sobrevivência, o desenvolvimento dos peixes e a boa qualidade da proteína que será consumida é certificar a qualidade da água, assegurando que diferentes parâmetros de qualidade de água, como pH, transparência, oxigênio dissolvido, quantidade regulada de Ca^{+2} e Mg^{+2} , amônia, nitrito, estejam dentro dos limites recomendados.

O uso crescente de fertilizantes na agricultura pode causar um enriquecimento artificial nos ecossistemas aquáticos por aporte de nutrientes, como nitrogênio e fósforo. Essa eutrofização propicia a proliferação excessiva de algas e cianobactérias potencialmente tóxicas nos corpos hídricos usados nos viveiros e leva a mudanças em todos os níveis tróficos do ecossistema. As cianobactérias, por exemplo, são microrganismos procariontes e fotossintetizantes (com fotosistema I e fotosistema II) e frequentemente encontradas sobre o ambiente aquático eutrofizado com coloração verde azulada. Elas oferecem sérios riscos à saúde do viveiro, uma vez que são hidrossolúveis, e passam pelo sistema de tratamento convencional. Elas, inclusive, são resistentes à fervura (LONDE et al., 2005; OGASHAWARA et al., 2013).

O transporte de elementos químicos dos pesticidas das áreas cultivadas até rios e lagos pela água da chuva culmina no processo de contaminação das águas, uma vez que pesticidas possuem metais pesados que causam efeitos ecotoxicológicos cumulativos ao longo da cadeia alimentar. Esses contaminantes possuem a particularidade de adsorver as partículas mais finas do solo, e os efeitos desses agentes ao longo do tempo representam um grande risco para a saúde pública, sendo necessários o monitoramento e a vigilância desses produtos em águas (JAVARONI et al., 1999).

Deste modo, é de suma importância a realização de monitoramento e estudos ambientais (FERREIRA et al., 2009; FERREIRA et al., 2011; MILORI et al., 2011; PEREIRA et al., 2010), que podem ser feitos por meio do diagnóstico óptico, pelo uso de sistemas de imagem de fluorescência (BARBOSA, 2003; PEREIRA et al., 2011a, 2011b) e pela técnica LIBS. As imagens de fluorescência permitem, em tempo real, entender a dinâmica dos organismos fotossintéticos, como fitoplâncton e cianobactérias em ambientes de água doce, enquanto que a técnica LIBS permite análise elementar de amostras de água e sedimentos para determinação de contaminantes. Ambas as técnicas são rápidas e ambientalmente limpas, pois não requerem o uso de reagentes para o preparo de amostras e apresentam grande potencial para aplicação em campo. Particularmente para o Brasil, é muito importante iniciativas de pesquisas associadas ao desenvolvimento de sensores e sondas para monitoramento de sistemas aquáticos, que tenham foco nos contaminantes oriundos das atividades agrícolas do país.

4. Considerações finais

As técnicas ópticas e fotônicas possuem um potencial enorme para o desenvolvimento de instrumentação para campo. Os trabalhos científicos de desenvolvimento de métodos, as provas de conceito das aplicações na agricultura e monitoramento ambiental podem ser encontrados em número crescente, tanto na literatura internacional como em bancos de dados de patentes. Atualmente, o maior desafio para o Brasil nessa área é promover a criação de empresas e recursos humanos que atuem no desenvolvimento de produtos fotônicos para as aplicações agroambientais, para que se possa fechar o ciclo da inovação. Somente quando esses desenvolvimentos ganharem os mercados e os campos é que se poderá avaliar os impactos dessas pesquisas científicas. Conceitualmente, a racionalização da aplicação de insumos, o diagnóstico precoce de doenças e o monitoramento ambiental é um benefício econômico e ambiental, mas como será o futuro com sensores embarcados que efetivamente permitam essas análises rápidas? Somente a prática vai responder. São os produtores que irão definir quais tecnologias realmente podem

fazer a diferença no setor produtivo. Mas para isso, elas precisam ser testadas. O Brasil precisa valorizar o trabalho realizado em suas universidades e institutos de pesquisa que trabalham com as demandas locais, pois serão essas inovações que poderão fazer a diferença competitiva no cenário econômico mundial.

Referências

ALMEIDA, T. S. **Respostas espectrais da soja sob diferentes condições hídricas e de preparo do solo**. 2008. 100 p. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FERREIRA E. C., ANZANO J. M., MILORI D. M., FERREIRA E. J., LASHERAS R. J., BONILLA B., MONTULL-IBOR B., CASAS J., MARTIN NETO L. Multiple Response Optimization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Parameters for Multi-element Analysis of Soil Samples. **Applied Spectroscopy**, New Market, v. 63, n. 9, p. 1081-1088, 2009.

BARBOSA, P. C. C. **Aplicações de Fluorescência Induzida por Laser em Monitoramento Ambiental**. 2003. 139 p. Tese (Doutorado em Física) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2003.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 2007. 189 p.

BEBEACHIBULI, A. et al. Potencialidades da Fluorescência Induzida por Laser para a Detecção de Stress Biótico e Abióticos em folhas de soja: primeiros resultados experimentais. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE FITOSSANIDADE – 2º CONBRAFF, 2013, Jaboticabal, SP. **Resumo dos Anais...** Jaboticabal, SP: [s.n.], 2013.

CARDINALI, M. C. D. B. et al. Infrared spectroscopy: a potential tool in huanglongbing and citrus variegated chlorosis diagnosis. **Talanta**, [S. l.], v. 91, p. 1-6, 2012. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.01.008.

CARDINALI, M. C. do B. **Diagnóstico de Huanglongbing (HLB) em citros utilizando técnicas fotônicas**. 2012b. 117 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

CHAERLE, L.; STRAETEN, D. van der. Seeing is believing: imaging techniques to monitor plant health. **Biochimica et biophysica acta**, [S. l.], v. 1519, n. 3, p. 153-66, 2001.

CHAERLE, L.; VALCKE, R.; STRAETEN, D. van der. Imaging Techniques in Plant Physiology and Agronomy: from simple to multispectral approaches. In: HEMANTARANJAN, A. (Ed.). **Plant Physiology and Plant Molecular: Biology in the New Millennium**. [S. l.]: Scientific Publishers (India), 2003. p. 422.

CIUCCI, A. et al. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, New Market, v. 53, n. 8, p. 960-964, 1999. DOI: 10.1366/0003702991947612.

DÍAZ, D.; HAHN, D. W.; MOLINA, A. Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as a Measurement Technique for Evaluation of Total Elemental

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

Concentration in Soils. **Applied Spectroscopy**, New Market, v. 66, n. 1, p. 99-106, 2012. DOI: 10.1366/11-06349.

FAROOQ, W. A. et al. Elemental analysis of fertilizer using laser induced breakdown spectroscopy. **Optics and Spectroscopy**, [S. l.], v. 112, n. 6, p. 874-880, 2012. DOI: 10.1134/S0030400X12060082.

FERRARESI, T. M.; SILVA, W. T. L.; MARTIN-NETO, L. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo (1). **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, Viçosa, v. 36, p. 1769-1777, 2012.

FERREIRA, E. C. et al. Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy system. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 63, n. 10, p. 1216-1220, 2008. DOI: 10.1016/j.sab.2008.08.016.

FERREIRA, E. C. et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for multielemental determination in soils under sewage sludge application. **Talanta**, [S. l.], v. 85, n. 1, p. 435-440, 2011. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.04.001.

GONZÁLEZ PÉREZ, M. et al. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, n. 3-4, p. 181-190, 2004. DOI: 10.1016/S0016-7061(03)00192-7.

ITUASSÚ, D. R. O cultivo de peixes em pequenas propriedades. In: GUERIN, N.; ISERNHAGEN, I. (Eds.). **Plantar, criar e conservar: unindo produtividade e meio**. 1. ed. São Paulo: ISA, Embrapa, 2013. p. 123-137.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.

JENSEN, J. R. **Remote Sensing of the Environment on earth resource perspective**. Tradução José Carlos Neves Epiphânio. 2. ed. São José dos Campos, SP: [s.n.], 2009. p. 598.

KIM, M. S.; LEFCOURT, A. M.; CHEN, Y.-R. Multispectral Fluorescence Imaging Techniques for Nondestructive Food Safety Inspection. **SPIE**, Providence, v. 5271, 2003. Disponível em: <<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=834097>>. Acesso em: 5 dez. 2013.

LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, Amsterdam, v. 123, n. 1-2, p. 1-22, 2004. DOI: 10.1016/j.geoderma.2004.01.032.

LENK, S. et al. Multispectral fluorescence and reflectance imaging at the leaf level and its possible applications. **Journal of experimental botany**, Oxford, v. 58, n. 4, p. 807-814, 2007. DOI: 10.1093/jxb/erl207.

LICHTENTHALER, H. K.; MIEHÉ, J. A. Fluorescence imaging as a diagnostic tool for plant stress. **Trends in plant science**, Maryland Heights, v. 2, n. 8, p. 6-10, 1997.

LONDE, L. R.; NOVO, E. M. L. M.; CALIJURI, M. C. Avanços no estudo do comportamento espectral do fitoplâncton e identificação remota de algas. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 12., 2005, Goiânia. **Anais...** Goiânia: INPE, 2005.

MADARI, B. E. et al. Mid and Near-Infrared Spectroscopic Determination of Carbon in a Diverse Set of Soils from the Brazilian National Soil Collection. **Spectroscopy Letters**, Oxfordshire, v. 38, n. 6, p. 721-740, 2005. DOI: 10.1080/00387010500315876.

MARTIN-NETO, L. et al. EPR, FTIR, Raman, UV-visible light absorption and fluorescence spectroscopies in studies of humic substances. In: SENESI, N.; B. XING, B.; HUANG, P. M. (Eds.). **Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. p. 651-728.

MILORI, D. M. B. P. et al. Humification degree of soil humic acids determined by Fluorescence Spectroscopy. **Soil Science**, [S. l.], v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.

MILORI, D. M. B. P. et al. Organic matter study of whole soil samples using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 70, n. 1, p. 57, 2006. DOI: 10.2136/sssaj2004.0270.

MILORI, D. M. P. B. et al. Emerging techniques for soil carbon measurements. In: WOLLENBERG, E. et al. (Eds.). **Climate change, mitigation and agriculture**. Londres: Earthscan, 2011. p. 252-262.

MOREIRA, C. S. et al. Near infrared spectroscopy for soil bulk density assessment. **European Journal of Soil Science**, [S. l.], v. 60, n. 5, p. 785-791, 2009. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2009.01170.x.

OGASHAWARA, I.; ALCÂNTARA, E. H.; TUNDISI, J. G. Detecção de ficocianina por meio de imagens Landsat TM e ETM+ em no reservatório de Guarapiranga, SP. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO – SBSR, 2013, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: INPE, 2013.

PARKER, C.; REES, W. Fluorescence spectrometry. A review. **Analyst**, [S. l.], v. 87, n. 10, p. 83-111, 1962.

PEREIRA, F. M. V. et al. Evaluation of the effects of *Candidatus Liberibacter asiaticus* on inoculated citrus plants Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and chemometrics tools. **Talanta**, [S. l.], v. 83, n. 2, p. 351-356, 2010. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.09.021.

PEREIRA, F. M. V. et al. Fluorescence images combined to statistic test for fingerprinting of citrus plants after bacterial infection. **Analytical Methods**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 552, 2011a. DOI: 10.1039/c0ay00538j.

PEREIRA, F. M. V. et al. Laser-induced fluorescence imaging method to monitor citrus greening disease. **Computers and Electronics in Agriculture**, [S. l.], v. 79, n. 1, p. 90-93, 2011b. DOI: 10.1016/j.compag.2011.08.002.

SANTOS, D. et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for analysis of plant materials: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 71-72, p. 3-13, 2012. DOI: 10.1016/j.sab.2012.05.005.

SEGNINI, A. et al. Spectroscopic assessment of soil organic matter in Wetlands from the High Andes. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 74, n. 6, p. 2246, 2010. DOI: 10.2136/sssaj2009.0445.

SEGNINI, A. et al. Carbon stock and humification index of organic matter affected by sugarcane straw and soil management. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 70, n. 5, p. 321-326, set./out. 2013.

SENESI, G. S. et al. Heavy metal concentrations in soils as determined by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium. **Environmental research**, [S. l.], v. 109, n. 4, p. 413-420, 2009. DOI: 10.1016/j.envres.2009.02.005.

SHEPHERD, K.; WALSH, M. Review: Infrared spectroscopy — enabling an evidence-based diagnostic surveillance approach to agricultural and environmental management in developing countries. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v. 15, n. 2, p. 1, 2007. DOI: 10.1255/jnirs.716.

SIDONIO, L. et al. Panorama da aquicultura no Brasil: desafios e oportunidades. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 35, p. 421-463, 2012.

SILVA, R. M. et al. Total carbon measurement in whole tropical soil sample. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 63, n. 10, p. 1221-1224, 2008. DOI: 10.1016/j.sab.2008.09.003.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. Tradução Ricardo Bicca De Alencastro. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. p. 508.

SIRVEN, J.-B. et al. Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy combined with neural networks analysis. **Analytical and bioanalytical chemistry**, [S. l.], v. 385, n. 2, p. 256-262, 2006. DOI: 10.1007/s00216-006-0322-8.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. ed. Belmont, CA: Thomson Brooks, 2006.

STEFFEN, C. A.; MORAES, E. C.; GAMA, F. F. Radiometria Óptica Espectral. In: SIMPÓSIO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 1996, Salvador. **Anais...** Salvador: INPE, 14-19 de abril, 1996.

TEIXEIRA, D. C. et al. Distribution and quantification of *Candidatus Liberibacter americanus*, agent of huanglongbing disease of citrus in São Paulo State, Brasil, in leaves of an affected sweet orange tree as determined by PCR. **Molecular and cellular probes**, [S. l.], v. 22, n. 3, p. 139-50, 2008. DOI: 10.1016/j.mcp.2007.12.006.

WALKER, R. F.; ISHIKAWA, K.; KUMAGAI, M. Fluorescence-assisted image analysis of freshwater microalgae. **Journal of microbiological methods**, [S. l.], v. 51, n. 2, p. 149-162, 2002.

Capítulo 3

Aplicações do efeito fototérmico e de ondas térmicas no ambiente agrícola

Washington Luiz de Barros Melo

Introdução

O efeito fototérmico ocorre constantemente na natureza, mas se passa despercebido pelo senso comum. Todos os dias ao nascer e ao pôr do Sol, a Terra se aquece e se esfria periodicamente. Cada átomo, molécula e substância recebe essa energia e a absorve conforme suas estruturas, provocando alterações recorrentes em seus estados energéticos. Deste modo, o efeito fototérmico está presente em nossas vidas por meio da absorção da luz solar e de sua conversão em calor, como também para outras formas que se façam necessárias.

O conhecimento desse efeito fez surgir um largo espectro de técnicas para a análise de sólidos, líquidos e gases por meio da absorção da energia luminosa, periodicamente modulada ou pulsada, e convertida em energia térmica na forma de “ondas térmicas”.

A descoberta documentada deste efeito ocorreu em 1880 quando Alexander Graham Bell trabalhava no desenvolvimento do “photophone”, pois estava interessado em transmitir sinais sonoros com auxílio da luz. Atualmente, essa ideia de transferir sinais usando a luz ocorre com grande vantagem através das fibras ópticas.

Com o aperfeiçoamento e miniaturização dos microfones, a partir dos anos de 1970 se despertou grande interesse por esse efeito, originando a espectroscopia fotoacústica – Photoacoustic Spectroscopy (PAS). Essa técnica é a mais difundida entre as demais, baseada no efeito fotoacústico que é a geração de uma onda térmica na amostra devido à absorção da luz, e a conversão em onda de pressão ou vibração mecânica – som (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976).

Dentro das aplicações do efeito fototérmico, surgiu em meado dos anos 1980 uma outra técnica, a Espectroscopia Fotopiroelétrica – Photopyroelectric Spectroscopy (PPES), que vem ampliando o espectro de aplicações das técnicas fototérmicas (MANDELIS; ZVER, 1985). Assim como a fotoacústica, essa técnica tem vasta aplicabilidade nas diversas áreas da ciência e da tecnologia. Nesta, a onda térmica gerada na superfície da amostra se propaga através dela até atingir um detector colocado na face oposta e em contato direto. Outras técnicas como lentes térmicas, interferência fototérmica, efeito miragem, entre outras compõem a família das técnicas fototérmicas.

Neste capítulo serão apresentados os conceitos e as aplicações envolvendo principalmente as técnicas fotoacústica (PA) e fotopiroelétrica (PPE), juntamente com a introdução de ondas térmicas envolvidas no contexto dessas técnicas, como também algumas informações básicas sobre o espectrômetro fototérmico e os modelos físicos para interpretação dos dados experimentais. As aplicações serão focadas nos temas de interesse da agricultura, nas tecnologias e nas metodologias desenvolvidas na Embrapa Instrumentação com grande potencial de aplicabilidade nos diversos ramos da cadeia de alimentos, estudos de solos e compostagem, doenças em plantas, perda fotoquímica, monitoramento de processos agroindustriais, contaminantes e outros.

Conceitos básicos

A onda térmica, impedância e interferência térmica em um sistema fototérmico

Para melhor compreensão deste texto, algumas definições de parâmetros que aparecerão nas equações que se seguem, são resumidas abaixo:

I_0 : fluxo de luz monocromática (W/cm^2);

ω : frequência de modulação da luz (rad/s);

t : tempo (s);

βm : coeficiente de absorção ótica (cm^{-1});

ηm : eficiência de conversão da luz absorvida em calor;

km : condutividade térmica ($cal/cm.s. ^\circ C$);

ρm : densidade (g/cm^3);

cm : calor específico ($cal/g. ^\circ C$);

$a_m = km/\rho m cm$: difusividade térmica (cm^2/s);

$\mathcal{E}m = (km \rho m cm)^{1/2}$: efusividade térmica ($cal/cm^2 ^\circ C s^{1/2}$);

$a_m = (\omega/2a_m)^{1/2}$: coeficiente de difusão térmica (cm^{-1});

$\sigma m = (1+i)a_m$: coeficiente complexo de difusão térmica (cm^{-1});

$i = \sqrt{-1}$: o coeficiente complexo

$\mu m = 1/a_m$: comprimento de difusão térmica (cm);

$bmn=km\sigma m/kn\sigma n=\epsilon m/\epsilon n$: coeficiente de acoplamento térmico entre os meios n,m ou coeficiente de reflexão na interface dos meios m,n ;

$rm=\beta m/\sigma m$: o parâmetro óptico-térmico;

m ou n : representam os materiais (s = amostra; g = gás; b = suporte)

O conceito de onda térmica, aqui apresentado, leva em consideração um meio isotrópico e homogêneo semi-infinito cuja superfície está sujeita ao aquecimento harmônico. Considerando que a fonte de calor é da forma $(Q_0/2)[1 + \exp(i\omega t)]$, onde Q_0 é a intensidade da fonte de calor. Tomando o aquecimento no plano y - z e a propagação na direção- x , a distribuição de temperatura dentro do meio pode ser obtida resolvendo a equação de difusão de calor dependente da coordenada- x , da frequência angular- ω e do tempo- t :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}T(x,t) - \frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial t}T(x,t) = 0 \quad (\text{Eq. 1})$$

A solução da Eq. 1 para a onda térmica pode ser:

$$T(x,t) = T(x)e^{i\omega t} \quad (\text{Eq. 2})$$

sendo $T(x)$ a amplitude da onda de temperatura em um ponto x no meio. A expressão para $T(x,\omega)$ é da forma:

$$T(x,\omega) = Ae^{-\sigma x} + Be^{\sigma x} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde σ é o coeficiente de complexo de difusão térmica, A e B são constantes arbitrárias. Quando x tende a infinito, então, $T(x,\omega)$ deve ser finito, logo, B é zero. Aplicando a condição de continuidade à Eq. 3, obtém-se que $A=Q_0/2$. Assim a equação da onda térmica fica:

$$T(x,t) = \frac{Q_0}{2ks} e^{(-\sigma x + i\omega t)} = \frac{Q_0}{2\sqrt{kr c\omega}} e^{\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}x\right)} e^{i\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2a}}x - \frac{\pi}{4}\right)} = T(x,\omega)e^{i(\omega t - Kx - \pi/4)} \quad (\text{Eq. 4})$$

sendo K o vetor de onda dado por $K = \sqrt{\frac{\omega}{2a}} = \frac{1}{m}$, onde o parâmetro, μ , é chamado de comprimento de difusão térmico do meio. Enquanto a Amplitude Térmica é

$$T(x,\omega) = \frac{Q_0}{2e\sqrt{\omega}} e^{\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}x\right)} \quad (\text{Eq. 5})$$

Analisando a partir da Eq. 5, seja uma amostra sólida de espessura $x=\ell$, esta pode se encontrar em duas situações térmicas dependendo da espessura, da frequência de modulação e das propriedades térmicas do material.

Será, então, chamada de amostra termicamente espessa ou termicamente fina. Diz-se que a amostra é termicamente fina quando as temperaturas nas faces perpendiculares à direção de propagação da onda térmica são consideradas iguais ou quando $\mu > \ell$; enquanto o caso em que as temperaturas sejam diferentes, diz-se amostra termicamente espessa ou $\mu < \ell$. A amplitude depende hiperbólica e exponencialmente da frequência de modulação, ω . Isso significa que para altas frequências, o volume aquecido é pequeno, isto é, o calor penetra menos no meio, mas a baixa efusividade térmica eleva a amplitude de temperatura, exceto quando o meio é o ar devido a sua condutividade térmica.

A efusividade térmica é similar ao índice de difração da onda eletromagnética (ALMOND; PATEL, 1996). Análoga a uma onda eletromagnética, a onda térmica também tem uma impedância devido ao meio, definida como

$$Z \equiv \frac{1}{ks} = \frac{1}{\sqrt{j(krc)\omega}} = \frac{1}{e\sqrt{j\omega}} = \frac{(1-i)}{e\sqrt{2\omega}} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde k , ρ , c são a condutividade térmica, a densidade e o calor específico, respectivamente. A impedância da onda térmica determina a intensidade da onda na superfície da amostra. Essa impedância tem comportamento semelhante àquele encontrado para uma onda eletromagnética em uma linha de transmissão.

Considerando uma amostra formada por diferentes materiais dispostos um ao lado do outro e em contato térmico direto. Supondo que as ondas incidem no ponto $x=0$ na face de um dos materiais com espessura ℓ , a expressão para o fluxo de calor é obtida aplicando-se a Eq. 3 na Eq. 7,

$$q(x, \omega) = -k \frac{dT(x, \omega)}{dx} \quad (\text{Eq. 7})$$

Isto é, o fluxo de calor no ponto x e na frequência, ω . A relação entre as funções da onda de temperatura (Eq. 3) e do fluxo de calor (Eq. 7) dá a impedância:

$$Z(x, \omega) = \frac{T(x, \omega)}{q(x, \omega)} = Z_c \frac{Ae^{-sx} + Be^{sx}}{Ae^{-sx} - Be^{sx}}; Z_c = \frac{1}{e\sqrt{j\omega}} \quad (\text{Eq. 8})$$

onde Z_c é a impedância característica do meio. Vê-se que a impedância térmica é uma grandeza complexa. Na face, $x=0$, tem-se a impedância térmica de entrada, Z_e :

$$Z(0,w) = Z_e = Z_c \frac{A+B}{A-B} \quad (\text{Eq. 9})$$

As ondas emergindo no outro lado, $x=l$, então:

$$Z(L,w) = Z_s = Z_c \frac{1+Re^{2s\ell}}{1-Re^{2s\ell}}; R \equiv \frac{B}{A} \quad (\text{Eq. 10})$$

sendo Z_s a impedância de saída do meio e R definido como o coeficiente de reflexão da onda. Aplicando a Eq. 9 na Eq. 10, tem-se que a impedância de entrada pode ser determinada a partir do conhecimento da impedância de saída, como:

$$Z_e = Z_c \frac{Z_s + Z_c \operatorname{tgh}(s\ell)}{Z_c + Z_s \operatorname{tgh}(s\ell)} \quad (\text{Eq. 11})$$

Chauchois et al. (2011) chegaram a mesma expressão usando outras ferramentas matemáticas. Duas condições importantes para a Eq. 11:

- 1) quando $s\ell \rightarrow 0$, então, $\operatorname{tgh}(s\ell) \rightarrow 0$, dando $Z_e \approx Z_s$;
- 2) quando $s\ell \rightarrow \infty$, então, $\operatorname{tgh}(s\ell) \approx 1$, resultando em $Z_e = Z_c$.

A primeira condição ocorre quando a frequência de modulação, $\omega \rightarrow 0$, tende para baixos valores; a segunda condição é para $\omega \rightarrow \infty$, isto é, valores altos da frequência.

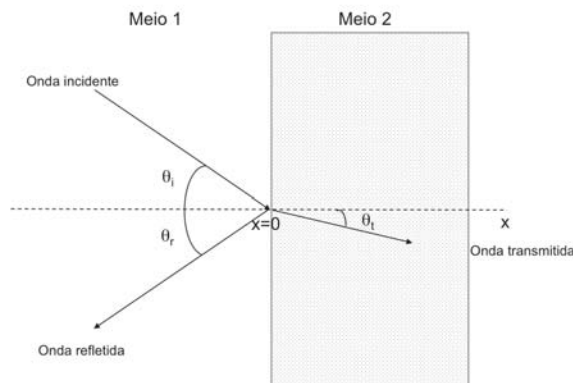


Figura 1. Esboço dos feixes de ondas incidente do meio 1 para o meio 2.

A onda térmica também pode sofrer o efeito de difração e interferência como encontrado na onda de luz. Considerando dois meios com

características térmicas diferentes em contato direto entre si (Figura 1), as mesmas relações de reflexão e de transmissão óptica também servem para as ondas térmicas (ALMOND; PATEL, 1996):

$$R = \frac{\cos(q_i) - b \cos(q_r)}{\cos(q_i) + b \cos(q_r)}; T = \frac{2 \cos(q_i)}{\cos(q_i) + b \cos(q_r)} \quad (\text{Eq. 12})$$

Na condição de incidência normal, $\theta_i = \theta_r$, esses coeficientes em $x=0$ são:

$$R_{21} = \frac{1 - b_{21}}{1 + b_{21}}; T_{21} = \frac{2}{1 + b_{21}} \quad (\text{Eq. 13})$$

sendo $b_{21} = \epsilon_2 / \epsilon_1$, a razão das efusividades térmicas dos meios 2 e 1, que substitui a relação entre os índices de refração ópticos. O parâmetro, b , podem servir para distinguir termicamente diferentes meios.

Semelhante ao que ocorre em óptica, a onda térmica pode sofrer o efeito de interferência quando interage nas fronteiras entre diferentes meios. Considerando três meios materiais com espessuras, l_1 , l_2 e l_3 , sendo l_2 muito menor do que os dois outros meios. A onda térmica incidindo do meio 1 para o 2 sofre reflexões e transmissões no meio 2, como já demonstrado anteriormente (Eq. 12). As múltiplas reflexões entre as fronteiras dos meios 1-2 e 2-3 causam diferentes distribuições de temperaturas ao meio 2 (Figura 2) (ALMOND; PATEL, 1996).

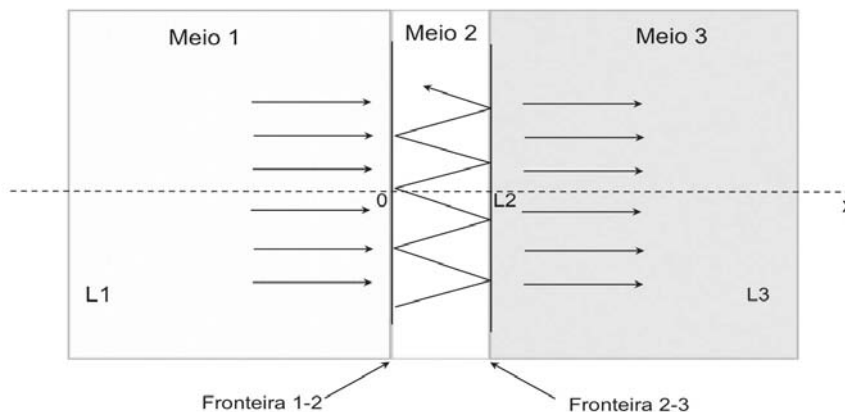


Figura 2. Esboço do feixe de onda térmica refletindo internamente entre as fronteiras 1-2 e 2-3.

A temperatura na fronteira 1-2 é resultante também dessas reflexões na interface 2-3, então, a amplitude da onda de térmica ou de temperatura na fronteira dos meios 1-2 é dada por:

$$T(x=0) = AT_{21} \left(\frac{1 + R_{32} e^{-2\sigma^2|z|}}{1 - R_{12}R_{32} e^{-2\sigma^2|z|}} \right) \quad (\text{Eq. 14}).$$

onde A , T_{21} , R_{12} e R_{32} são a amplitude de temperatura da fonte de calor; os coeficientes de transmissão e de reflexões entre as fronteiras 1-2 e 3-2.

Esses conceitos são aplicados em diversos modelos para os membros da família de técnicas fototérmicas, como a fotoacústica e a fotopiroelétrica.

Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

A PAS é uma técnica simples que permite estudar materiais, tais como: sólidos, semi-sólidos, líquidos, gases, pós, géis, filmes, entre outros. Fornece tanto informações qualitativas quanto quantitativas sobre o material analisado (MELO, 1992; PAIVA; BARJA, 2006). Esta decorre do Efeito Fotoacústico (PA) quando a energia luminosa é absorvida num meio (sólido, líquido e gases) e convertida em calor por meio de processos de desexcitação não-radiativos. Geralmente, a amostra é colocada em uma câmara fechada juntamente com um gás (ex: ar) e é irradiada por luz mono ou policromática periodicamente modulada. Essa energia absorvida pela amostra transforma-se em ondas térmicas que dão origem à variação de pressão dentro da câmara fotoacústica, sendo detectada por um microfone. Outras geometrias de câmaras fotoacústicas e detectores são encontrados na literatura.

Uma forma alegórica de apresentar o efeito fotoacústico é dizer que este converte luz em som. A Figura 3 ilustra alegoricamente o efeito fotoacústico.

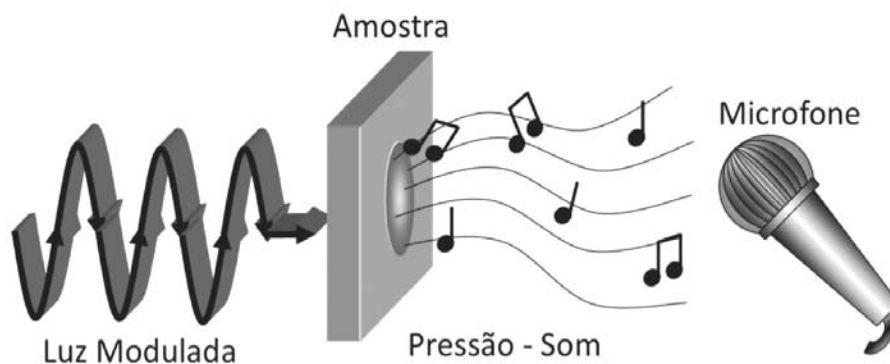


Figura 3. Princípio básico do efeito fotoacústico.

A aplicação da técnica fotoacústica (PA) abrange várias áreas do conhecimento, como a física, a química, as engenharias, a biologia, a medicina, o meio ambiente, a agricultura, entre outras.

As vantagens desta técnica em relação à espectroscopia óptica convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento), destacam-se (GARCIA-QUIROZ, 2002):

- é uma medida direta da absorção, medindo apenas a radiação absorvida que relaxa na forma de calor;
- permite a utilização de amostras *in natura*, eliminando a necessidade de tratamentos químicos complexos para preparação e obtenção das amostras;
- pode-se investigar materiais altamente espalhadores e opacos à transmissão de luz;
- permite o levantamento de perfis de profundidade de amostras opacas;
- permite estudar as propriedades ópticas e térmicas dos materiais;
- pode funcionar como detector de radiação;
- permite a realização de estudos em materiais biológicos "in vivo", pois é uma técnica não destrutiva.

Mecanismos de geração do sinal fotoacústico

Pelo menos três fenômenos podem ocorrer na amostra conforme a região de frequência de modulação e as características térmicas da matéria. Entre essas as situações podem ocorrer diferentes domínios para a geração do efeito fotoacústico (Figura 4).

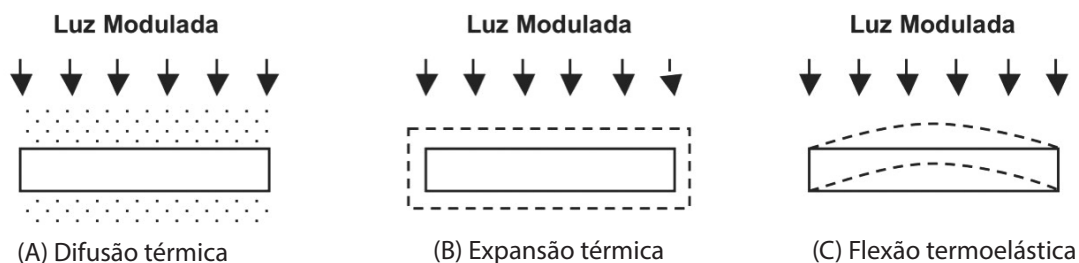


Figura 4. Mecanismos de geração do sinal fotoacústico.

Assim, o calor gerado periodicamente numa amostra pode originar ondas de pressão na vizinhança do gás de três maneiras principais (MELO, 1992):

Difusão térmica: o calor gerado periodicamente ao longo do material dá origem a uma onda térmica na interface amostra-gás. O gás é aquecido apenas numa fina camada próxima à superfície da amostra e seu movimento periódico gera uma onda acústica. Geralmente, esse fenômeno é dominante em frequências intermediárias nas quais a amostra não é totalmente termicamente espessa (Figura 4a).

Expansão térmica: o aquecimento periódico da amostra provoca uma expansão, também periódica, de seu volume. A face que está em contato com o gás passa a agir como um pistão originando a onda acústica. Esse efeito é dominante em baixas frequências (Figura 4b).

Flexão termoelástica: em altas frequências a superfície da amostra exposta à luz tem uma temperatura maior do que a face posterior. Isso gera um gradiente de temperatura paralelo na direção de propagação da onda térmica. Devido à diferentes planos de dilatação, a amostra poderá flexionar e originará flutuações na pressão do gás. (Figura 4c).

Modelo teórico de Rosencwaig e Gersho

O modelo usual para explicar o efeito fotoacústico em sólidos é o Modelo de Rosencwaig-Gersho (RG), teoria unidimensional que tem como fenômeno dominante a difusão térmica. Para esse modelo, a variação de temperatura gera expansão e contração da camada de ar vizinha à amostra; essa camada exerce o efeito de um pistão sobre o restante de gás na câmara fechada, produzindo ondas acústicas que podem ser detectadas por um transdutor de pressão (microfone) (ROSENCWAIG, 1980; ROSENCWAIG; GERSHO, 1976).

Nesse modelo, considera-se que há somente relaxação térmica, isto é, toda luz absorvida é convertida em calor. Assim, a densidade de calor produzido pela absorção da luz em algum ponto x no interior da amostra é dada por:

$$\frac{1}{2} \beta_s \eta_s I_0 \exp(\beta_s x) (1 + \cos \omega t) \quad (\text{Eq. 15})$$

Considerando uma câmara fotoacústica de comprimento l e diâmetro D , menor do que o comprimento de onda acústica (Figura 5).

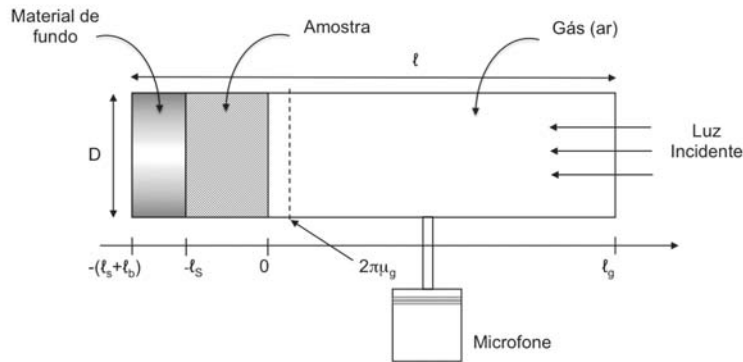


Figura 5. Seção transversal de uma célula fotoacústica cilíndrica.

Fonte: Rosencwaig (1980).

A amostra de espessura l_s fica posicionada de maneira que a face frontal ($x = 0$) esteja em contato com o gás dentro da câmara e a face traseira ($x = -l_s$) esteja em contato com um material de suporte. Esse material de suporte com espessura l_b deve ser um mau condutor térmico. O comprimento da coluna de ar dentro da câmara deve ser $l_g > \mu_g$. É considerado que a janela óptica, por onde entra a luz, o gás ou ar e o material que é feito o corpo da câmara não devem ser absorvedoras, isto é, apenas a amostra é responsável pela absorção de luz e geração de calor. Essa teoria considera que o microfone detecta a média das pressões produzidas dentro da câmara.

De acordo com esse modelo, somente uma camada gasosa de espessura $2\pi\mu_g$ adjacente à superfície da amostra é capaz de responder termicamente à flutuação de temperatura na sua superfície, expandindo-se periodicamente de forma a exercer o papel de um pistão acústico sobre o resto do gás. O calor gerado na amostra, devido à incidência de luz, se propaga não só pela amostra, mas também para o gás e para o material de fundo, que serve de suporte para a amostra. Assim, tem-se três regiões de distribuição de calor através da câmara (1 - gás, 2 - amostra, 3 - material de fundo ou suporte de amostra) representadas por três equações de difusão térmica correspondentes (ROSENCWAIG, 1980). A expressão para a variação da amplitude de pressão na câmara fotoacústica é (ROSENCWAIG, 1980):

$$\Delta P = \frac{\beta_s I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} k_s I_g a_g T_0 (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r_s - 1)(1 + b_{bs}) e^{\sigma_s |s|} + 2(b_{bs} - r_s) e^{-\beta_s |s|}}{(1 + b_{gs})(1 + b_{bs}) e^{\sigma_s |s|} - (1 - b_{gs})(1 - b_{bs}) e^{-\sigma_s |s|}} \right] \quad (\text{Eq. 16})$$

onde γ é a razão dos calores específicos; P_0 e T_0 a pressão e a temperatura ambiente.

Casos Especiais

Como se observa, a equação de $\Delta P(t)$ (Eq. 16) é bastante complexa, entretanto, a análise de casos especiais permite um melhor entendimento físico e uma simplificação dessa equação, de acordo com as características do material sólido (ROSENCWAIG, 1980).

Primeiramente, pode-se dividir um sólido em dois grupos de materiais: opticamente transparentes e opticamente opacos, de acordo com a relação entre o comprimento de absorção óptica (ℓ_β) e a espessura da amostra (ℓ_s). Cada um desses grupos pode ser subdividido em três casos, de acordo com o comprimento de difusão térmico da amostra (μ_s). A Figura 6 apresenta uma ilustração desses seis casos.

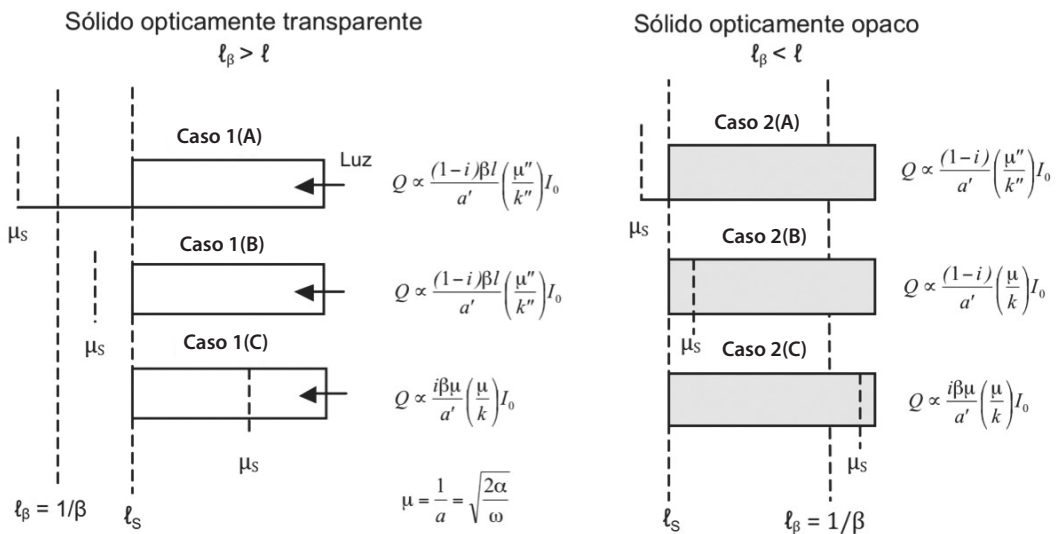


Figura 6. Casos especiais na teoria fotoacústica para sólidos.

Fonte: Rosencwaig (1980).

Nos casos 1(a) e 1(b), onde a amostra é um sólido opticamente transparente e termicamente fino (ℓ_β e $\mu_s > \ell_s$), a luz que incide é absorvida em todo o seu comprimento e, parte dela, transmitida além da amostra. Nesses casos a variação de pressão na câmara (ΔP) depende basicamente das propriedades térmicas do suporte da amostra e da absorção óptica da amostra. O resultado é o espectro de absorção dependente diretamente de $(\beta_s \ell_s)$. A dependência com a frequência nesses dois casos é ω^{-1} . No caso 1(c), onde a amostra é opticamente transparente e termicamente espessa ($\ell_\beta > \ell_s > \mu_s$), o sinal fotoacústico depende da absorção óptica, das propriedades térmicas da amostra ($\beta_s \mu_s$). O espectro de absorção resultante sofre interferência térmica da própria amostra

e nesse caso a dependência com a frequência de modulação da luz é $\omega^{-2/3}$. Pode ocorrer que o espectro de absorção seja deformado nas formas das bandas espectrais. Requer o processo de normalização muito cuidadoso.

No caso 2(a), onde a amostra é um sólido termicamente fino ($\mu_s \gg \ell\beta$ e $\mu_s \gg \ell s$), há ocorrência de "saturação fotoacústica", pois o sinal fotoacústico é independente de β_s , porém depende das características térmicas do suporte de amostra. No caso 2(b), ΔP é também independente de β_s , no entanto, há dependência dos parâmetros térmicos da amostra e não do suporte. Nesses dois casos o sinal fotoacústico decai com ω^{-1} . No caso 2(c), a amostra é termicamente espessa ($\mu_s < \ell\beta$ e $\mu_s \ll \ell s$), altamente opaca ($\beta_s \ell s \gg 1$) e fotoacusticamente não saturada ($\beta_s \mu_s < 1$ ou $\mu_s < \ell\beta$), somente a luz absorvida dentro do primeiro comprimento de difusão térmica na amostra contribui para o sinal. O espectro obtido tem a influência térmica e, nesse caso, a dependência com a frequência de modulação do feixe de luz é $\omega^{-2/3}$.

Em altas frequências ($\mu_s \ll \ell s$), obtém-se informações da absorção óptica apenas na camada próxima a superfície da amostra; já em baixa frequência (caso 2(b)), pode ser usado como referência para normalizar o sinal fotoacústico obtido no caso 2(c). Quando isso é realizado, o espectro de absorção óptica dependerá, basicamente, do coeficiente de absorção (β_s) e do comprimento de difusão térmica da amostra (μ_s), porém, o espectro obtido não reflete fielmente a absorção da amostra, necessitando de correções quando se conhece a difusividade térmica da amostra.

No caso da saturação fotoacústica, ainda se usa na determinação de propriedades térmicas da amostra, a difusividade térmica, por exemplo. Para isso, basta fazer uma varredura em frequência de modulação do feixe de luz, obtendo-se a curva da resposta sinal PA versus frequência. Da Eq. 16, considerando que a amostra esteja nas condições ($1/\beta_s \gg \mu_s$ ou $r_s \gg 1$ e $e^{-\beta_s \ell s} \approx 0$), então, o sinal fotoacústico se reduz a:

$$\Delta P \cong \frac{A_0}{k_s \sigma_s a_g} \left\{ T_{gs} \left[\frac{1 + R_{bs} e^{-2\sigma_s |s|}}{1 - R_{gs} R_{bs} e^{-s|s|}} \right] \right\}; A_0 = \frac{I_0 \gamma P_0}{4\sqrt{2} I_g T_0}; R_{bs} = \frac{1 - b_{bs}}{1 + b_{bs}}; R_{gs} = \frac{1 - b_{gs}}{1 + b_{gs}}; T_{gs} = \frac{2}{(1 + b_{gs})} \quad (\text{Eq. 17})$$

sendo R_{bs} , R_{gs} e T_{gs} os coeficientes de reflexão nas fronteiras da amostra-superfície (material de fundo), da amostra-gás e de transmissão, respectivamente. O termo dentro das chaves é idêntico à Eq. 14 para o efeito de interferência térmica. Isso denota que nas condições estipuladas acima o sinal fotoacústico depende desse efeito. A temperatura do gás na fronteira ($x=0$) pode ser maior ou menor dependendo dos valores dos coeficientes de reflexões.

Dessa Eq. 17, pode-se determinar as propriedades térmicas como a difusividade e a efusividade, que nos informam qual a facilidade do calor atravessar a amostra (efeito bulk) e a dificuldade da amostra trocar calor com o

ambiente (efeito superficial). Essas informações são de grande importância no desenvolvimento de circuitos em eletrônica e em outras áreas tecnológicas. Na área agrícola, por exemplo, é importante para estudar comportamentos de solos quanto à capacidade de absorver e liberar calor, influenciando na retenção de água e de gases.

Ainda na Eq. 17, pode-se observar que a variação de pressão depende do inverso de $k_s\sigma_s$ que corresponde à impedância característica do meio (Eq. 6), isto é, o sinal fotoacústico depende da facilidade com que a amostra troca o calor com o gás dentro da câmara. Se a amostra tem alta efusividade, por conseguinte, sua impedância térmica é baixa, então, a troca de calor para o gás diminui, pois o fluxo de calor terá preferência em penetrar mais internamente à amostra do que para o gás. No caso em que $R_{gs}=1$ e $b_{bs}\gg 1$, implica que $R_{bs}=-1$, isso ocorre para a maioria das amostras quando o suporte de amostra é metálico e o gás é o ar atmosférico, então, a pressão fotoacústica depende da tangente hiperbólica, $tgh(\sigma_s l_s)$. Isso conduz à determinação da difusividade térmica da amostra quando a espessura desta é menor do que o seu comprimento de difusão térmico.

Esse são algumas análises conceituais e práticas da técnica PA a partir do modelo RG. Diversas outras formas de expressar o efeito fotoacústico pode ser encontradas na literatura.

Modelo fotoacústico WMelo para sólidos transparentes

Nesse modelo, supõe-se que a amostra e o gás dentro da câmara PA não absorve a luz incidente. A absorção é feita apenas pelo material do suporte de amostra (material de fundo) cuja superfície frontal é enegrecida para maximizar a absorção e gerar significativa amplitude de temperatura. Parte do calor gerado nessa superfície do suporte se difunde pela amostra até atingir o gás na superfície frontal da amostra. Portanto, para se obter sinal PA é necessário que haja transmissão de calor através da amostra (MELO, 1992; MELO; FARIA, 1995).

Considerando que a luz incidente e modulada seja absorvida como descrito acima e que a transmissão de calor ocorra por difusão térmica, as equações de difusão de calor são semelhantes àquelas apresentadas por Rosencwaig et al. (1976), exceto que o termo absorvedor, ou gerador de calor, encontra-se na equação do suporte de amostra e não na amostra. Então, a pressão fotoacústica no gás que gera o sinal PA é:

$$\Delta P = \frac{\eta_b A_0}{\sigma_g} \left(\frac{1}{k_s \sigma_s} \right) \left(\frac{r_b}{r_b + 1} \right) \left[\frac{1}{(1 + b_{gs})(1 + b_{bs}) e^{\sigma_s l_s} - (1 - b_{gs})(1 - b_{bs}) e^{-\sigma_s l_s}} \right];$$

$$A_0 = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} I_g T_0} I_0 \quad (\text{Eq. 18})$$

A amplitude A_0 depende especificamente do gás, da pressão (P_0), da temperatura (T_0) ambiente e da intensidade de luz (I_0). Nesta equação não há a dependência exponencial com o coeficiente de absorção da amostra como no modelo RG, porém há dependência com as impedâncias térmicas entre o gás e a amostra, e desta para com seu suporte. Uma forma mais analítica de representar a Eq. 18 é:

$$\Delta P = \frac{\eta_b A_0}{4\sigma_g} \left(\frac{1}{k_s \sigma_s} \right) \left(\frac{r_b}{r_b + 1} \right) T_{bs} \left[\frac{T_{gs}}{1 - R_{gs} R_{bs} e^{-2s|s}} \right] e^{\sigma_s |s} \quad (\text{Eq. 19})$$

sendo R_{gs} , R_{bs} , T_{gs} e T_{bs} os coeficientes de reflexão e de transmissão da onda térmica entre amostra-gás e amostra-suporte, respectivamente. O termo dentro do colchete sugere que a onda térmica sofre diversas reflexões na fronteira gás-amostra, mas não prediz possíveis reflexões entre amostra-suporte. Isso pode ser decorrente do fato de que o calor seja gerado nessa interface e que a espessura do suporte seja muito maior do que o seu comprimento de difusão térmica. A dependência com o parâmetro, r_b , é muito significativa, como o coeficiente de absorção do suporte, β_b , deve ser grande, isto é, a maior parte da luz incidente é absorvida na superfície, então, para a onda térmica gerada, o comprimento de difusão térmica pode ser maior do que $1/\beta_b$. Assim, alguns casos especiais abaixo definem as aplicações.

No caso especial onde $r_b \gg 1$, $b_g s \ll 1$ e $b_b s > 1$, a amplitude do sinal PA fica:

$$\Delta P \approx \frac{h_b A_0}{s_g} \left(\frac{1}{k_b s_b} \right) \left[\frac{e^{-s s \ell_s}}{1 + e^{-2s s \ell_s}} \right] \quad (\text{Eq. 20})$$

Aqui o decaimento da pressão fotoacústica com a frequência depende significativamente do produto de $\sigma_g \sigma_b$, ou ω^{-1} , além do termo exponencial. Observa-se a influência do material do suporte por meio de sua impedância térmica. O termo dentro do colchete pode ser expresso como uma secante hiperbólica, $\text{sech}((\sigma_s \ell_s))$, ou um decaimento exponencial para alta frequência, $e^{-2s s \ell_s} \ll 1$. Dessa expressão pode se determinar a difusividade térmica da amostra.

Da Eq. 19, se $r_b \gg 1$, $b_g s \ll 1$ e $b_b s \approx 1$, então, tem-se que a pressão PA é:

$$\Delta P \approx \frac{h_b A_0}{s_g} \left(\frac{1}{k_b s_b} \right) \beta_b e^{-s s \ell_s} \quad (\text{Eq. 21})$$

Agora a pressão PA só depende da impedância térmica da amostra, do decaimento exponencial e com ω^{-1} . Esse caso é favorável para estudar polímeros quando o suporte também é polimérico.

Para os casos em que $rb \ll 1$ e tem-se as mesmas condições para bgs e bbs, obtém-se relações semelhantes, porém com dependências em βb e $\omega^{-3/2}$. Tomando $\eta b = 1$ para todos os casos acima, então, as expressões de normalização para as condições $rb \gg 1$ e $rb \gg 1$ são ligeiramente diferentes. Assim, cada caso deve ser normalizado em situações adequadas a ele. Estas são facilmente identificadas por meio da análise do comportamento com a frequência de modulação.

Portanto, esse método é muito útil na determinação de propriedades térmicas como a difusividade e a efusividade térmicas da amostra transparentes ou não absorvedoras no intervalo espectral, sendo mais simples do que aquele desenvolvido por Rosencwaig e Gersho (1976), descrito anteriormente. Na relação entre essas duas propriedades pode ser encontrada outras, tais como a capacidade calorífica e a condutividade térmica.

Espectroscopia Fotopiroelétrica

Essa técnica surgiu em meado dos anos 1980, após os trabalhos de Coufal (1984), Mandelis e Zver (1985). Ela consiste de um detector piroelétrico em contato direto com a amostra que é colocada sobre a superfície frontal do detector. Da luz modulada quando absorvida e convertida em calor pela amostra, surge uma onda térmica que se propaga para o interior da amostra até alcançar o detector. Este, por sua vez, é sensível à flutuação de temperatura entre as suas superfícies dando um sinal elétrico proporcional a esta variação, que é dependente das propriedades ópticas e térmicas da amostra. As mesmas informações ópticas e térmicas obtidas por fotoacústica são também encontradas por meio da fotopiroelétrica (CHIRTOC; MIHAILESCU, 1989; FARIA et al., 1993; MELO, 1992). O material piroelétrico usado é, geralmente, o filme fino polimérico, β -poli(vinilideno de flúor - PVDF), metalizado em ambas as faces e polarizado formando, assim, um capacitor cujo dielétrico é o próprio filme. Há também a fotopiroelétrica inversa (DADARLAT et al., 1995), mas não será objeto deste texto.

As vantagens dessa técnica são a alta relação sinal/ruído, a robustez e a facilidade de manuseio, comparadas àquela da fotoacústica. A instrumentação é também similar àquela usada em fotoacústica, diferenciada pela maneira da detecção, isto é, pela câmara fotopiroelétrica.

Modelo Fotopirelétrico de Mandelis e Zver

O modelo para a espectroscopia fotopirelétrica (PPES) aplicado à sólidos foi desenvolvido por Mandelis e Zver em 1985.

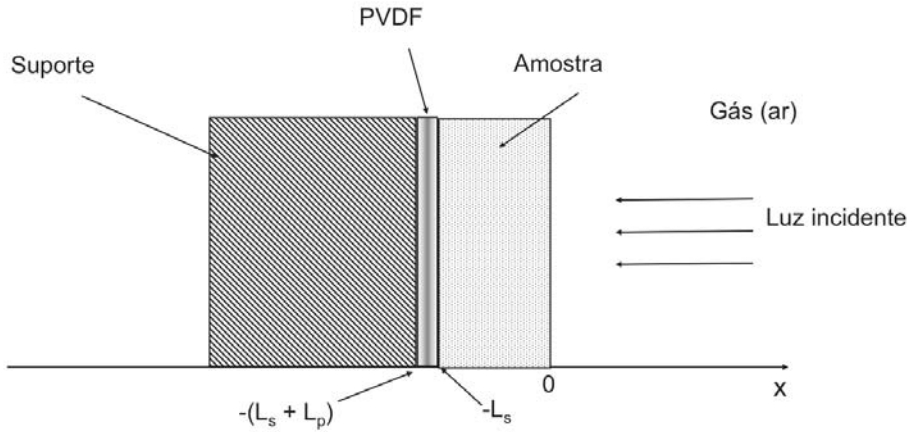


Figura 7. Esboço unidimensional do sistema fotopirelétrico.

O esboço mostrado na Figura 7, constitui-se de uma região de gás ou de ar, da amostra, do filme piezelétrico e de um suporte metálico. Na face frontal da amostra, exposta ao ar, incide a luz mono ou policromática; não há a necessidade de uma janela óptica como na câmara fotoacústica; na face traseira da amostra se encontra o filme piezelétrico e, em seguida, o suporte metálico para servir como eletrodo e absorvedor de calor.

O modelo considera que o fenômeno dominante seja a difusão térmica. Assim, as equações diferenciais de difusão de calor são similares àquelas do modelo RG, mas tratada com quatro regiões pelas quais a onda térmica pode se propagar, as quais são: 1) gás; 2) amostra; 3) material piezelétrico; 4) material de fundo ou suporte.

Admitindo-se condições experimentais, tais como: o filme de PVDF seja opticamente opaco ($L_p \ll 1/\beta_p$) e termicamente espesso ($\mu_p < L_p$), ($1/\beta_p < \mu_p$), a equação funcional para o sinal PPES (MANDELIS; ZVER, 1985) é:

$$V(\omega, \beta_s) = \frac{\theta_p I_o}{2k\varepsilon_0} \left[\begin{aligned} & \left(\frac{\beta_s \eta_s}{k_s (\beta_s^2 - \sigma_s^2) \sigma_p} \right) \{ 2(b_{sg} r_s + 1) - [(r_s + 1)(b_{sg} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (r_s - 1)(b_{sg} - 1)e^{-\sigma_s L_s}] e^{-\beta_s L_s} \} \\ & + \left(\frac{\eta_p e^{-\beta_s L_s}}{k_p \beta_p \sigma_p} \right) \{ (b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (b_{sg} - 1)(b_{ps} r_p - 1)e^{\sigma_s L_s} \} \end{aligned} \right] \div \left[(b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (b_{sg} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_s L_s} \right] \quad (\text{Eq. 22})$$

Os parâmetros são similares àqueles definidos anteriormente, exceto, θ_p , K e ϵ_0 , são o coeficiente piroelétrico, a constante dielétrica do PVDF e a permissividade do vácuo, respectivamente. Os índices g – gás, s – amostra, p – piroelétrico e b – suporte se referem às quatro regiões do sistema fotopiroelétrico.

Vários casos especiais são indicados pelos autores (MANDELIS; ZVER, 1985), que em resumo são:

- amostra opticamente transparente e termicamente espessa – sinal fotopiroelétrico depende do coeficiente de absorção. Espectro similar ao de transmissão óptica;
- amostra opticamente transparente e termicamente fina – pode ocorrer o espectro fototérmico distorcido;
- amostra opticamente opaca e termicamente fina – pode ocorrer a saturação fotopiroelétrica;
- amostra opticamente opaca e termicamente espessa – pode ocorrer a saturação fotopiroelétrica ou espectro de absorção distorcido.

Um dos casos especiais que chama muito atenção é quando as condições ($1/\beta s \ll L_s$), ($\exp(-\beta s L_s) \approx 0$); ($\mu_s < L_s$), ($b_{sg} r_s \gg 1$) são alcançadas, então:

$$V(\omega) \approx \frac{\theta_p I_o}{2k \epsilon_0} \left(\frac{\eta_s}{k_s \sigma_s \sigma_p} \right) \left(\frac{b_{sg} T_{sp}}{(1 + b_{sg})} \right) \left(\frac{e^{-\sigma_s L_s}}{1 - R_{sg} R_{sp} e^{-2\sigma_s L_s}} \right)$$

$$R_s = \frac{(1 - b_{sg})}{(1 + b_{sg})}; R_p = \frac{(1 - b_{sp})}{(1 + b_{sp})}; T_{sp} = \frac{2}{(1 + b_{sp})}$$

(Eq. 23)

sendo R_{sg} , R_{sp} e T_{sp} os coeficientes de reflexão nas fronteiras amostra-gás e amostra-PVDF e de transmissão. Devido à presença de σ_s e σ_p na equação acima, então, a voltagem fotopiroelétrica decai com ω^{-1} . Essa expressão indica que nesses limites o sinal fotopiroelétrico (PPE) pode ser usado para determinar a espessura L_s da amostra, se sua difusividade térmica for conhecida ou vice-versa.

Quando a amostra tem propriedades térmicas que tornam $b_{sg} \gg 1$ e $b_{sp} \approx 1$, como é o caso de amostras poliméricas, então a Eq. 23 pode ser simplificada em

$$V(\omega) \approx \frac{\theta_p I_o}{2k \epsilon_0} \left(\frac{h_s}{k_s s_s s_p} \right) e^{-s_s L_s}$$

(Eq. 24)

Essa Eq. 24 é muito usada na análise de filmes poliméricos e lâminas metálicas. Ela depende do decaimento exponencial, que por sua vez depende da difusividade térmica da amostra, e também de ω^{-1} . Em geral, para usar essa equação na determinação de propriedades térmicas de material, faz-se necessário obter o sinal normalizado. Para isso, da Eq. 23 se supõe que o filme detector seja a própria amostra, então, os índices s e p são tomados como iguais, obtendo a voltagem de referência do detector:

$$V(\omega) \approx \frac{q_p I_o}{2k \epsilon_0} \left(\frac{h_s}{k_s s_p} \right) e^{-s_p L_s} \quad (\text{Eq. 25})$$

Nota-se na Eq. 25 que o sinal fotopirelétrico só depende das propriedades elétricas e térmicas do filme de PVDF e decai com ω^{-1} . Essa expressão corresponde à aplicação do sistema fotopirelétrico como um detector de potência luminosa.

Novamente, podemos identificar nessas equações a presença da impedância térmica característica do elemento piroelétrico. A voltagem fotopirelétrica, $V(\omega)$, é proporcional a essa impedância e ao fluxo de calor da amostra ao detector. Podemos expressar a Eq. 24 em termo da desta impedância:

$$V(\omega) \approx Z_{cs} \frac{\theta_p I_o}{2k \epsilon_0} \left(\frac{\eta_s}{\sigma_p} \right) e^{-\sigma_s L_s} \quad (\text{Eq. 26})$$

Nessa equação, os termos diferentes da impedância térmica correspondem àqueles referentes à geração e à propagação do calor na amostra até o detector. Analogamente à Lei de Ohm, pode-se escrever que

$$V(\omega) \approx Z_{cs} I(\omega); I(\omega) = \frac{\theta_p I_o}{2k \epsilon_0} \left(\frac{\eta_s}{\sigma_p} \right) e^{-\sigma_s L_s} \quad (\text{Eq. 27})$$

Por analogia ao circuito elétrico, há a comparação associativa entre a diferença de potencial (voltagem) e diferença de pressão ou diferença de temperatura, entre a corrente elétrica e a velocidade volumétrica ou ao fluxo de calor, entre a impedância elétrica e a acústica ou a térmica. Então, os efeitos fototérmicos podem ser estudados por meio do paralelismo entre os fenômenos elétricos em um dado circuito e os fenômenos acústicos ou mecânicos e térmicos.

Os conceitos acima são amplamente usados em diversas situações para estudar ou caracterizar a matéria. Estas duas técnicas apresentadas têm produzido significativo resultados quanto ao entendimento de sistemas físicos, químicos, biológicos, entre outros.

Instrumentação fototérmica

Para aplicar as técnicas fototérmicas descritas acima, é necessário uma instrumentação básica encontrada na maioria dos espectrômetros ópticos. Devido à versatilidade dessas técnicas, o Espectrômetro Fototérmico nem sempre é um dispositivo encontrado comercialmente, como é o caso do espectrofotômetro por transmissão. Existem alguns fabricantes de equipamento fotoacústico, mas esses são dedicados para alguma aplicação específica. Em PAS, por exemplo, uma câmara detectora não é a mesma para sólidos ou para gases, e o mesmo acontece para a PPES. Assim, dependendo do experimento que se deseja realizar, muitas vezes é necessário criar dispositivos apropriados àquele interesse. A fototérmica é uma técnica que sempre necessita de criatividade.

A utilização dessas técnicas na Embrapa Instrumentação se tornou possível após a construção e instalação do Laboratório de Espectroscopia Fototérmica. Foi construído um espectrômetro a seguir.

O espectrômetro operado na Embrapa Instrumentação é uma montagem composta por equipamentos independentes (Figura 8).

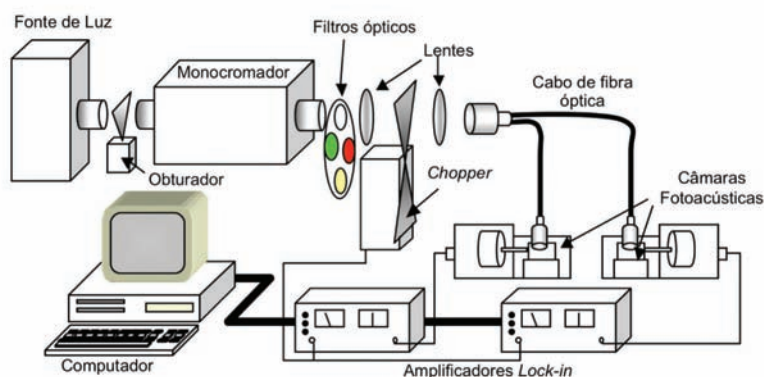


Figura 8. Espectrômetro fototérmico montado na Embrapa Instrumentação.

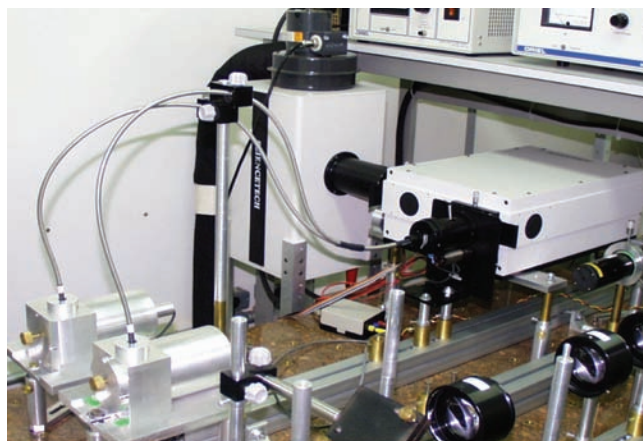


Figura 9. Vista parcial do espectrômetro fototérmico da Embrapa Instrumentação.

A Figura 9 mostra uma vista parcial do espectrômetro fototérmico da Embrapa Instrumentação. Segue uma breve descrição dos seus componentes:

- a) fonte de luz policromática** – uma lâmpada de Xenônio (450W), que produz radiação desde o ultravioleta até o infravermelho próximo;
- b) obturador** – dispositivo mecânico usado para bloquear ou permitir a passagem de luz da fonte policromática ao monocromador. Não permite que a amostra fique exposta à luz continuamente;
- c) monocromador** – possui a função de decompor a luz policromática (luz branca) em suas diversas componentes (luz monocromática, em diferentes comprimentos de onda), através do efeito de difração;
- d) filtros ópticos** – os filtros ópticos têm a função de bloquear a passagem de certos comprimentos de onda de overtone;
- e) cabo de fibra óptica** – utiliza-se, nesse espectrômetro, um cabo bifurcado de fibra de quartzo, sendo uma extremidade para a entrada e as outras para a saída de luz. Tem como finalidade conduzir o feixe de luz monocromática até a amostra sob análise e a amostra de referência;
- f) lentes** – têm a função de colimar o feixe de luz monocromática, direcionando-o à extremidade da fibra óptica com a maior precisão possível, evitando-se perdas de luz;
- g) chopper** – dispositivo mecânico usado para modular a luz. Consiste em um disco metálico com setores alternadamente abertos e fechados que, acionado por um motor, gira com velocidade ajustável, ora permitindo a passagem de luz, ora interrompendo-a. Tanto em PAS quanto em PPES, a modulação da luz é necessária para que se crie variação de pressão ou de temperatura dentro da câmara, detectável por um microfone ou pelo filme de PVDF;

h) controlador do *chopper* – permite ajustar o *chopper* à frequência desejada;

i) câmaras fotoacústica e fotopirolétrica – componente no qual as amostras são postas para realização das análises. A câmara fotoacústica possui um microfone embutido que detecta as flutuações de pressão em seu interior. Um esboço das câmaras fotoacústicas utilizadas é apresentado na Figura 10;

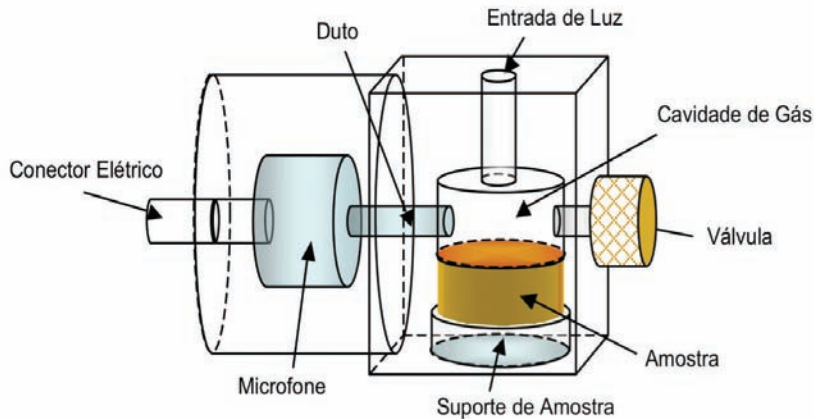


Figura 10. Câmara fotoacústica para análise de amostras.

A câmara fotopirolétrica é um dispositivo aberto, isto é, a amostra fica exposta ao meio ambiente, não havendo a necessidade de ser lacrada. A Figura 11 apresenta o diagrama esquemático de uma câmara fotopirolétrica;

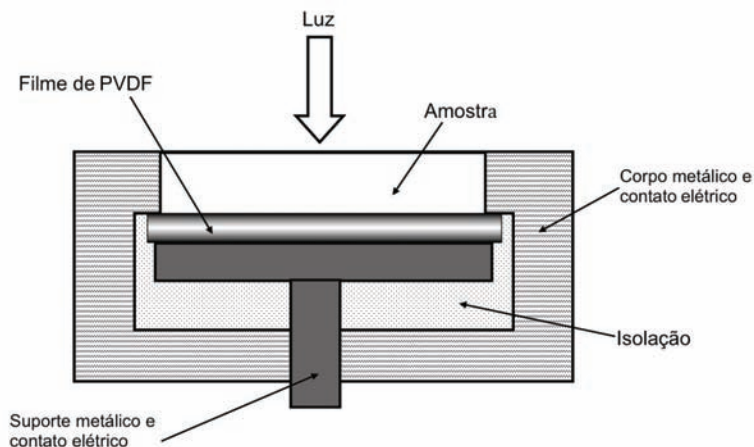


Figura 11. Esboço de uma câmara fotopirolétrica (PPE).

j) amplificador Lock-In – é um filtro eletrônico especializado. Tem a função de eliminar ou minimizar o ruído no qual o sinal de interesse está imerso;

k) condicionador de sinal – esse dispositivo serve para polarizar o microfone e amplificar o sinal fotoacústico detectado, possibilitando o controle do ganho de sinal;

l) computador e programa de aquisição de dados – o sistema é controlado por um computador tipo PC associado a um programa de aquisição de dados que permite obter espectros em três modalidades: varredura em comprimento de onda; em frequência de modulação e no tempo.

Metodologias desenvolvidas

Seguem algumas aplicações realizadas com as técnicas fototérmicas descritas anteriormente.

Método para monitorar o processo de compostagem por PAS

A PAS foi usada para monitorar a degradação da matéria orgânica em processo de compostagem. Foram usadas amostras de compostos previamente preparadas por Fialho (2007). Preparou-se quatro leiras com diferentes composições (KIEHL, 1998) as quais são:

- a) Leira (L1) – 900 kg de poda de árvores;
- b) Leira (L2) – 1.450 kg de poda de árvores + 2.450 kg de esterco bovino fresco;
- c) Leira (L3) – 1.400 kg de poda de árvores + 2.900 kg de bagaço de laranja triturado da indústria processamento de citrus;
- d) Leira (L4) – 1.600 kg de poda de árvores + 2.400 kg de torta de filtro da indústria sucroalcooleira.

Procedimentos experimentais

Cerca de 1 kg de material foi retirado de cada leira, devidamente homogeneizado, no dia da montagem do experimento, correspondente ao tempo zero (T_0). A cada 30 dias se coletavam duas novas amostras de cada leira em pontos aleatórios no seu interior. Durante o período de 210 dias, gerou-se 15 amostras para cada uma das 4 leiras: uma T_0 e duas (pontos 1 e 2) T_{30} , T_{60} , T_{90} , T_{120} , T_{150} , T_{180} e T_{210} . Após as coletas mensais, os materiais foram secos a 60 °C, triturados e peneirados para a granulometria de 500 μm . Dessas amostras, Fialho extraiu os ácidos húmicos (AH) por um processo complexo que demanda tempo, produtos químicos e água.

Essas amostras foram submetidas às técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^{13}C), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Fluorescência de luz no UV-Vis, Absorção no UV-Vis e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para a análise via PAS utilizou-se as amostras *in natura*, não sendo necessária a extração de AH. Isso é uma grande vantagem do método Fotoacústico, que permite o estudo da matéria sem necessidade de tratamentos prévios.

Para uso na câmara fotoacústica, as amostras foram peneiradas na granulometria de 250 μm e transformadas em pastilhas de dimensões apropriadas. Os espectros PA aqui apresentados são as curvas médias de três ou mais pastilhas de amostras por leira e por tempo de formação.

A Figura 12 mostra os espectros fotoacústicos (PA) médios dos materiais coletados no momento da preparação das leiras.

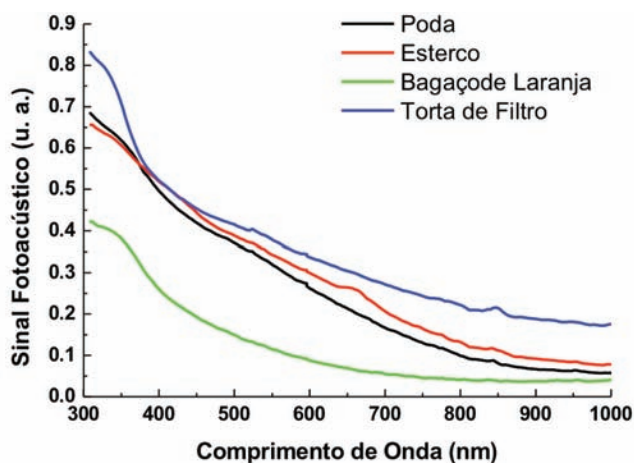


Figura 12. Espectros PA dos materiais individuais usados nas leiras.

Nota-se que os espectros PA apresentam crescimentos monótonos desde o infravermelho (IV) ao ultravioleta (UV) com variações distintas entre si. Na região do infravermelho utilizada (800 nm a 1.000 nm), os espectros PA não apresentam absorção óptica significativa, apenas diferentes níveis de background devido aos possíveis efeitos de reflexão superficial e de armazenamento de calor.

Nas Figuras 13 a 16 são apresentados os espectros fotoacústicos (PA) médios dos materiais dessas quatro leiras.

A Figura 13 mostra os espectros PA do material da leira 1 (L1), constituída somente de poda de árvores; nota-se que na região de 800 nm a 1.000 nm não houve significativa absorção, já na região do visível (400 nm a 700 nm), pode-se observar a formação de um ombro centrado em torno de 540 nm. O efeito mais significativo indicando a evolução do processo de compostagem da poda é a elevação de cada curva.

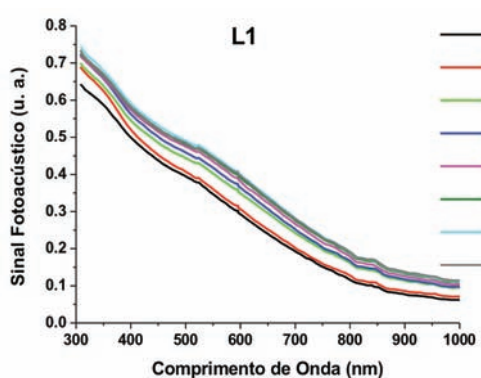


Figura 13. Espectros PA da Leira 1.

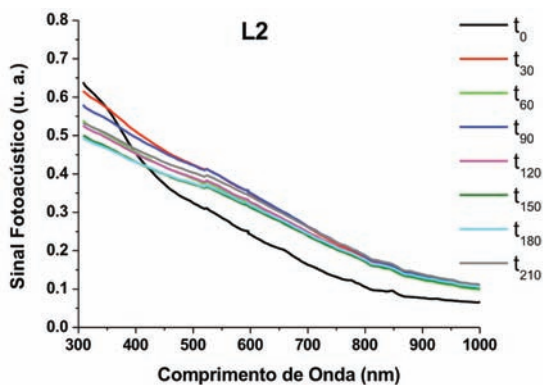


Figura 14. Espectros PA da Leira 2.

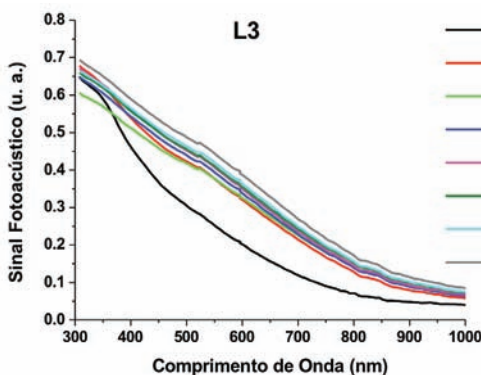


Figura 15. Espectros PA da Leira 3.

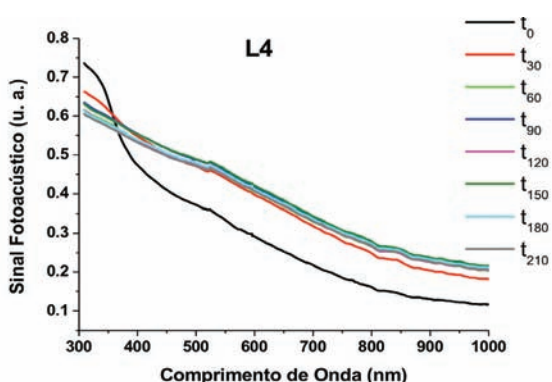


Figura 16. Espectros PA da Leira 4.

A Figura 14 apresenta os espectros da leira 2 (L2), a curva espectral em t_0 mostra uma banda na região visível menos resolvida comparada a sua correspondente na L1. Possivelmente, a interação do esterco com o material da poda levou à modificação da concentração dos cromóforos (absorvedores) nessa região espectral. Os espectros obtidos nos últimos períodos foram os mais baixos, com tendência à sobreposição. O comportamento espectral desse material foi de certa forma anômalo comparado ao da L1, pois a banda na região do UV decresceu de intensidade, indicando mudanças em seus componentes.

A Figura 15 mostra os espectros PA do material da leira 3 (L3). Com o passar do tempo, os espectros se modificam, ficando quase todos sobrepostos, apenas com forte diferença na região do UV. Pode-se constatar que dentro de trinta dias a evolução da compostagem foi rápida comparada às anteriores.

Na Figura 16 tem-se os espectros PA da leira 4 (L4), constituída da mistura de torta de filtro e da poda de árvores. O espectro PA para t_0 apresenta

uma banda intensa no UV e um leve ombro em 540 nm, mas para tempos mais altos os espectros se assemelham e se sobrepõem. Esse comportamento indica que houve rápida interação da torta de filtro com a poda, tendendo à estabilização.

As análises dos comportamentos espectrais das leiras foram realizadas por meio da determinação das áreas sob as curvas. Para relacionar o efeito de decomposição da matéria orgânica com o espectro PA, usou-se, para os ajustes das curvas, a equação logística de Verhulst (KATO; BELLINI, 2009), que trata do crescimento de uma população sujeita à flutuações causadas por diversos fatores bióticos ou abióticos. Como a decomposição e formação do material humificado depende da variação populacional microbiana, então, esse fenômeno se reflete nas mudanças estruturais da amostra detectadas por PA. A equação de Verhulst é dada por

$$y(x) = \frac{K}{1 + \left(\frac{K}{N} - 1\right) e^{-\frac{x}{r}}} + y_0 \quad (\text{Eq. 28})$$

sendo K o valor máximo da população conforme a capacidade suporte do meio, às vezes chamada apenas de capacidade do meio para o crescimento, N é a população inicial, r é a constante de tempo, enquanto 1/r é a taxa de crescimento ou de declínio da população, x é a variável tempo e y0 é o offset para corrigir o efeito térmico do sinal fotoacústico.

Aplicando a Eq. 28 aos pontos experimentais dos espectros PA das leiras, encontram-se valores para os parâmetros, os quais se ajustam com boa correlação. Esses ajustes são apresentados nas Figuras 17 a 24. A legenda interna em cada figura são os parâmetros de ajuste. Lembrando que os índices 1 e 2 correspondem ao material retirado em diferentes posições da mesma leira.

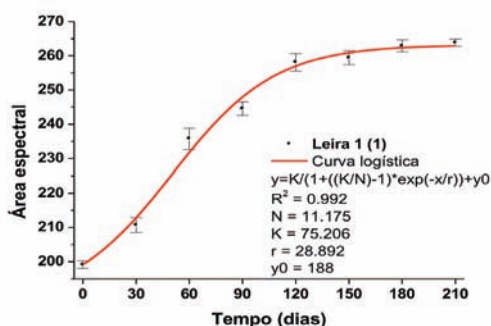


Figura 17. Evolução do processo de compostagem da Leira 1 (1).

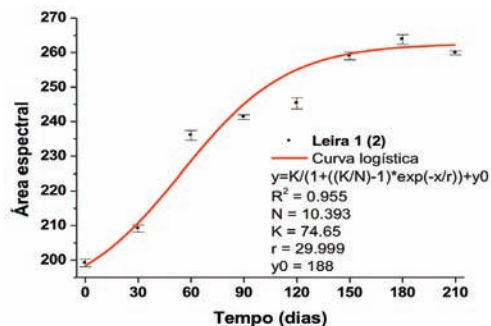


Figura 18. Evolução do processo de compostagem da Leira 1 (2).

As Figuras 17 e 18 mostram os pontos correspondentes aos valores das áreas sob as curvas espectrais da L1. Os perfis das áreas espectrais nas duas figuras são ligeiramente diferentes, indicando a não homogeneidade no material. Os valores de K e N podem ser relacionados a concentração de cromóforos que contribuíram para o sinal fotoacústico. Assim, o índice de eficiência em percentagem dessa leira é cerca de 86%, mas a taxa de crescimento ($1/r$) foi baixa, aproximadamente de $0,034 \text{ dia}^{-1}$. A taxa máxima de decomposição na leira deu-se em aproximadamente 53 dias.

O comportamento das áreas das curvas espectrais de L1 é corroborado pela curva da relação C/N obtida por Fialho (2007). Medidas de espectroscopia por fluorescência em 465 nm da matéria orgânica extraída mostraram que não houve alteração no comportamento da fluorescência (FIALHO, 2007). Isso significa que o sinal de fluorescência foi independente do tempo da compostagem, não sendo sensível para essa detecção.

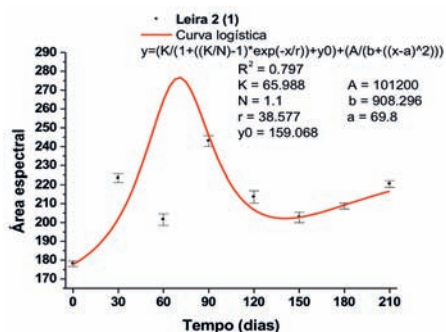


Figura 19. Evolução do processo de compostagem da Leira 2 (1).

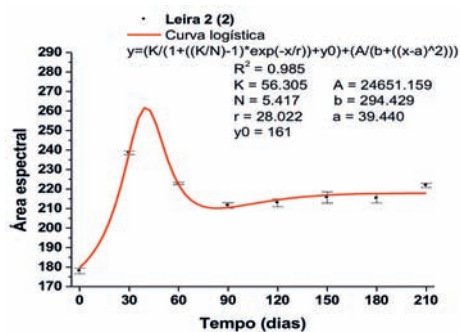


Figura 20. Evolução do processo de compostagem da Leira 2 (2).

As áreas sob os espectros PA de L2 (Figuras 19 e 20) apresentaram comportamentos anômalos em relação aos demais e entre as amostragens 1 e 2. O ajuste da curva não foi realizado apenas com a equação logística (Eq. 28), mas um novo termo K foi associado. Este serviu para ajustar o transiente (overshoot) que ocorreu nos primeiros três meses de compostagem. A expressão do termo é dada pela Eq. 29.

$$y(x) = \frac{A}{b + (x - a)^2} \quad (\text{Eq. 29})$$

sendo A a amplitude, a o deslocamento e b a largura do transiente. Acredita-se que um overshoot acontece quando um sistema ultrapassa a capacidade de suporte do meio, isto é, um alto volume microbiano em tempo curto, seguido do extermínio de população até um estágio de estabilização, conforme essa capacidade.

Apesar de apresentarem significativa diferença quanto aos seus parâmetros, as duas curvas apresentam comportamentos semelhantes. Entretanto, devido à presença do *overshoot*, não foi possível a determinação da taxa de crescimento médio e do índice de eficiência médio por meio da equação de Verhulst, como nos outros casos.

Os dados de temperatura, determinados por Fialho (2007) mostraram que L2 alcançou um máximo nos primeiros 10 dias com decréscimo em 30 dias, seguido de um leve aumento e depois o decaimento lento próximo a 90 dias. Essa variação de temperatura se assemelha ao efeito transiente ou *overshoot*. Os dados de fluorescência em 465 nm da matéria extraída apresentam um leve transiente na curva com máximo entre 60-90 dias. Comparativamente, o *overshoot* espectral PA foi muito mais intenso por detectar um efeito global do que aquele da fluorescência.

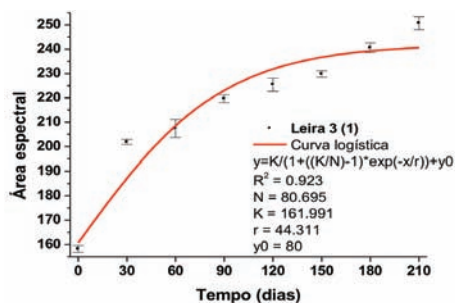


Figura 21. Evolução do processo de compostagem da Leira 3 (1).

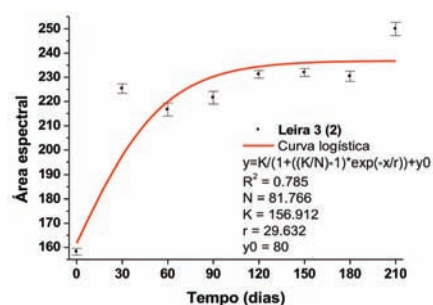


Figura 22. Evolução do processo de compostagem da Leira 3 (2).

As Figuras 21 e 22 mostram as curvas das áreas espectrais de L3. Pode-se observar que as duas curvas têm comportamento ligeiramente diferente, o que indica heterogeneidade da leira. A constante de tempo (r) tem considerável diferença entre as duas amostragens em L3. A taxa de crescimento médio foi cerca de $0,028 \text{ dia}^{-1}$, enquanto o índice de eficiência médio percentual é aproximadamente 49%. Não foi possível determinar sua taxa máxima de decomposição. Os dados de fluorescência em 465 nm apresentam um comportamento similar de crescimento e tendência à estabilização (FIALHO, 2007).

Nas Figuras 23 e 24 têm-se os comportamentos das áreas espectrais da L4. Como ocorreram nas anteriores, também apresentou heterogeneidade da mistura. O parâmetro $1/r$ médio é cerca de $0,145 \text{ dia}^{-1}$, indicando que a taxa de crescimento é a mais alta entre todas as anteriores. O índice de eficiência médio percentual é cerca de 90%. A taxa máxima de decomposição na leira se deu em aproximadamente 16 dias, a mais baixa entre as leiras estudadas.

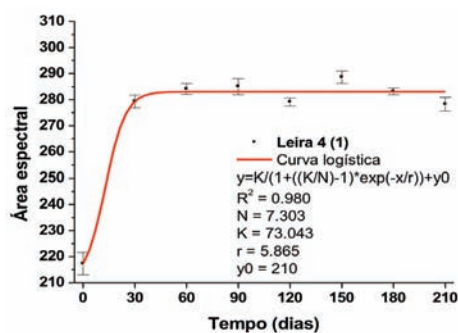


Figura 23. Evolução do processo de compostagem da Leira 4 (1).

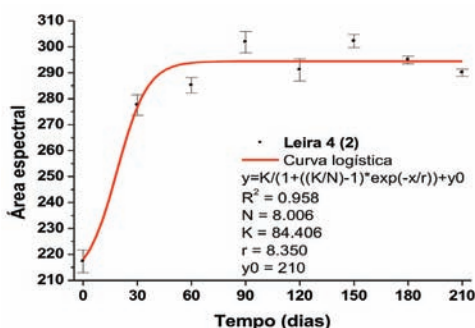


Figura 24. Evolução do processo de compostagem da Leira 4 (2).

Analisando os dados da temperatura da leira e de fluorescência em 465 nm da matéria extraída (FIALHO, 2007) em comparação com os parâmetros de ajustes pela Eq. 28, nota-se que estão em concordância aos dados obtidos por PA. As curvas obtidas por Fialho mostram perfis muito similares aos de PA para a área espectral.

Por meio da espectroscopia fotoacústica (PAS) de materiais de quatro leiras de composições diferentes determinou-se o perfil de evolução do processo, a taxa de compostagem e a eficiência em cada leira. Comparados aos dados de temperatura e de fluorescência, verificou-se correspondência, além de outros efeitos não observados por outras técnicas. Além disso, não foi necessário fazer qualquer tratamento prévio de extração, simplificando o processo de análise desses materiais.

Método para análise de solos por PAS

Há diversos métodos para estudar os solos e seus componentes, sendo a Espectroscopia por Reflectância Difusa (ERD) uma das mais utilizadas, (BARRON; TORRENT, 1986; FERNANDES et al., 2004; GALVÃO; VITORELLO, 1998). Diferentemente da análise de gases e outros materiais, a PAS pouco foi explorada para estudos de constituintes dos solos, alguns trabalhos científicos têm demonstrado o potencial dessa técnica, (DU; ZHOU, 2007; DU et al., 2008a, 2008b, 2009).

Neste texto, pretende-se apresentar a PAS associada à metodologia de deconvolução espectral e segunda derivada como ferramentas de análise de diferentes tipos de solos e seus constituintes. Para isso, as amostras usadas neste estudo são de solos de diferentes regiões do Estado de Minas Gerais e também três amostras sintéticas tipicamente constituintes de solo. Elas estão identificadas pelos nomes das localidades de coleta, que são: i) Nova Lima; ii) Rio Paranaíba; iii) Patos de Minas, LV Acriférico; iv) Pirapora; v) Santa Rosa; vi) Cerrado – Sete Lagoas (Tabela 1) (OLIVEIRA et al., 1992). Os componentes individuais estudados foram: a) Caulinita (extraída de mineração);

b) goethita sintética; c) hematita sintética. Estas são amostras comerciais cujos graus de pureza não foram determinados.

Tabela 1. Regiões de coleta e dados obtidos pelo método de cor.

Local	Latitude	Longitude	Altitude	Data de coleta	Teor de Fe g/kg	Cor (Munsell)
Sete Lagoas	19° 27' 52"	44° 10' 37"	780	17/01/2008	70	5YR 4/6
Nova Lima	20° 07' 09"	43° 57' 58"	777	20/11/2007	582	10R 3,5/6
Sta. R. da Serra	19° 37' 16"	46° 05' 11"	1122	21/11/2007	47	2,5Y 6/4
Rio Paranaíba	19° 17' 10"	46° 09' 15"	1139	21/11/2007	169	4YR 4,5/6
Patos de Minas	18° 42' 27"	46° 27' 12"	901	21/11/2007	281	2,5YR 3/6
Pirapora	17° 49' 38"	45° 27' 00"	867	21/11/2007	9	10YR 7/2

Fonte: Sistema... (1999).

O espectros PA foram obtidos de três a quatro pastilhas de cada amostra nas dimensões de 9 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. O intervalo de comprimento de onda foi de 300 nm a 1.000 nm, resolução de 9 nm e frequência de modulação de 80 Hz. Os sinais PA foram normalizados com relação ao pó de carvão vegetal prensado do mesmo modo que as amostras de solo e seus componentes.

Os ajustes de curvas dos espectros médios por bandas gaussianas foram realizados, cujos resultados estão nas legendas internas às figuras. Esse processo serviu para identificar as possíveis bandas que compõem o espectro. Também se aplicou o método da segunda derivada (SCHEINOST et al., 1998) para se obter os picos das bandas e comparar aos obtidos pelos ajustes de curvas. Este método consiste em usar o pico negativo da segunda derivada, já que este corresponde ao máximo da banda. Como os espectros têm bandas sobrepostas, a segunda derivada é um recurso útil para obter um mínimo no ponto de máximo da banda.

A Figura 25 apresentam o espectro de absorção da Caulinita, as gaussianas usadas para o melhor ajuste, enquanto na Figura 26, tem-se o espectro de sua segunda derivada.

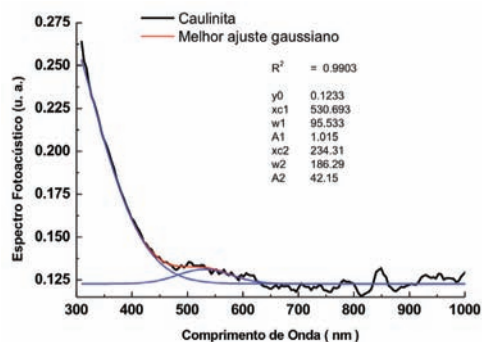


Figura 25. Espectros PA da Caulinita comercial. Duas bandas gaussianas foram usadas para obter o melhor ajuste de curva.

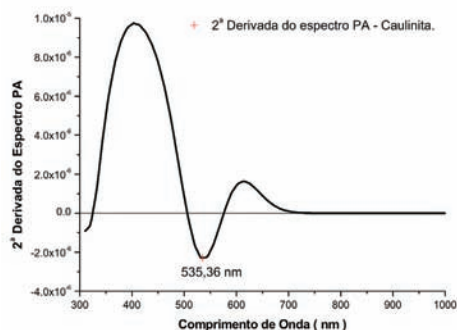


Figura 26. Segunda derivada do espectro fotoacústico da Caulinita comercial.

Observa-se, na Figura 25, que a caulinita não absorve intensamente na região do infravermelho usada neste trabalho. A literatura indica a presença de bandas no infravermelho, mas na região acima de 1.400 nm (MADEIRA NETTO; BAPTISTA, 2000). Também, podem-se observar bandas de absorção na região visível e ultravioleta. Nota-se que uma pequena banda na região de 500 nm a 600 nm, que pode ser devida a alguma impureza, isto é, traço de óxido de ferro, já que a amostra é comercial e não apresenta grau de pureza. Uma banda intensa ocorre no ultravioleta, mas devido à limitação instrumental não foi possível obtê-la completamente. A feição espectral é similar àquela apresentada por Madeira Netto e Baptista (2000). Nota-se na Figura 26 que houve um pico negativo em torno de 535 nm, que é indicativo da presença de hematita.

Nas análises das amostras ferrosas o quinto pico negativo, na região do ultravioleta, praticamente, será considerado apenas para efeito de ajuste, devido à limitação experimental.

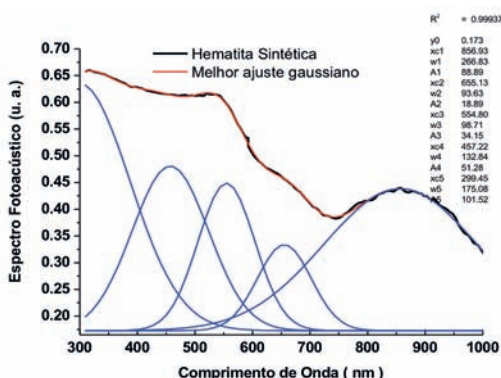


Figura 27. Espectros PA da hematita sintética e as bandas gaussianas de ajuste.

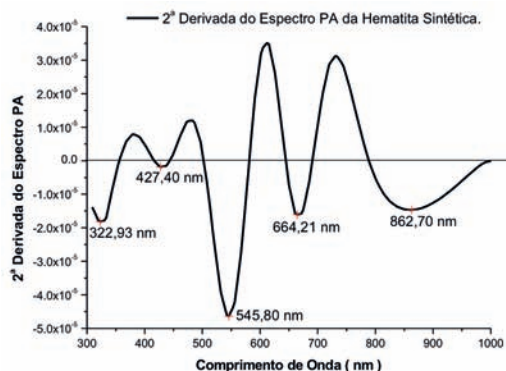


Figura 28. Segunda derivada do Espectro PA da hematita sintética.

As Figuras 27 e 28 apresentam o espectro PA da hematita sintética e respectiva segunda derivada. Pela Teoria de Campo Ligante (TCL), as transições eletrônicas de um íon livre Fe^{3+} ocorrem em 370 nm, 430 nm, 490 nm, 540 nm e 650 nm, respectivamente (GARCIA-QUIROZ, 2002). Há, ainda, a banda no infravermelho próximo (850 nm a 900 nm), atribuída aos óxidos de ferro (DALMOLIN et al., 2005). Os valores encontrados para essa amostra estão dentro daqueles esperados por TCL.

As Figuras 29 e 30 apresentam o espectro PA e sua segunda derivada da amostra de goethita sintética. Nesse espectro, as bandas no infravermelho e no visível foram melhores resolvidas do que as da hematita. Novamente, observa-se boa concordância entre o ajuste por gaussianas e os picos negativos da segunda derivada do espectro PA.

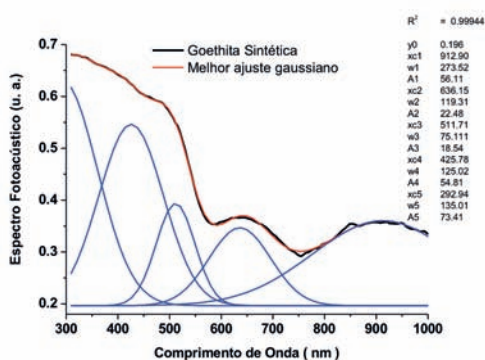


Figura 29. Espectro PA de goethita e seu ajuste por gaussianas.

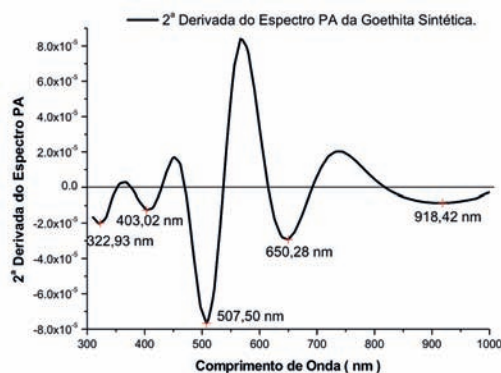


Figura 30. Segunda derivada do espectro PA da goethita.

Esses espectros estão em concordância com os espectros obtidos por meio da Espectroscopia por Reflectância Difusa (TORRENT; BARRÓN, 2002, 2003).

A Tabela 2 resume os valores das bandas de absorção da hematita e goethita conforme os pesquisadores Scheinost et al.(1998) e Sherman; Waite (1985) para comparação com os valores obtidos nos espectros PA e suas segundas derivadas. Nota-se que os valores apresentados têm ligeiras discrepâncias devido às superposições das bandas, cujas interações entre elas correspondem aos deslocamentos dos picos. Também sendo as amostras com grau de pureza desconhecidos, pode ocorrer a presença de outras substâncias que colaborem para tais deslocamentos.

Os espectros dos solos foram submetidos aos mesmos procedimentos de ajustes. As Figuras 31 e 32 apresentam os espectros PA dos solos das regiões de Pirapora e de Santa Rosa da Serra, respectivamente. Esses espectros têm a feição daquele obtido para a caulinita, mas com significantes diferenças nas bandas de ajustes.

Tabela 2. As posições bandas hematita e goethita em comparação com a literatura.

	Pa(nm)	2ª Derivada (nm)	Scheinost (nm)	Sherman (nm)
Hematita	857	863	877	885
	665	664	682	650
	555	546	531	530
	457	427	423	445
Goethita	912	918	953	917
	636	650	665	650
	511	507	488	480
	425	403	413	435

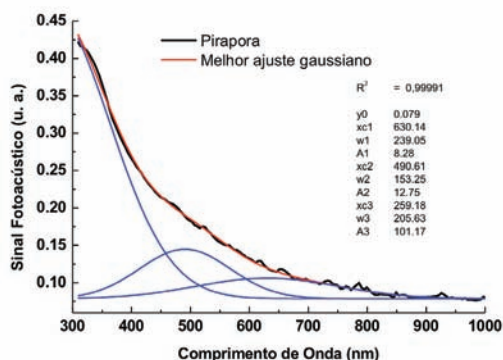


Figura 31. Espectros PA do solo da região de Pirapora.

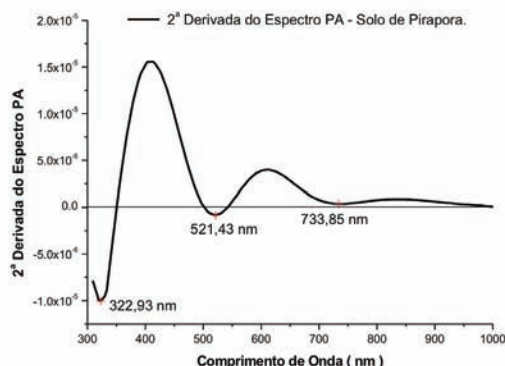


Figura 32. Segunda derivada do espectro PA do solo da região de Pirapora.

Na Figura 31, além da banda intensa no ultravioleta, que caracteriza a presença de caulinita, há bandas próximas de 490 nm e 630nm, que indicam a presença de goethita nessas amostras, conforme exposto na Tabela 2. A segunda derivada do espectro do solo de Pirapora (Figura 32) apresenta valores diferentes daqueles dos ajustes por gaussianas. Mas a baixa intensidade desse pico indica baixo teor de ferro, como pode ser visto na Tabela 1. O pico em torno de 730 nm pode ser um indicativo de matéria orgânica.

Nos estudos realizados com refletância dos solos para determinar matéria orgânica (MOS), pesquisadores encontraram alta correlação para as bandas em 564 nm e 623 nm, enquanto outros, usando radiômetro portátil de campo, constataram que a região de 760 nm a 900 nm é mais importante para prever o conteúdo da matéria orgânica no solo (MOS). Mas usando dados de satélite, os estudos concluíram que o conteúdo de MOS foi melhor estimado

usando as bandas 520 nm a 600 nm, 1.550 nm a 1.750 nm e 2.030 nm a 2.350 nm (DALMOLIN et al., 2005). Com base nisso, acredita-se que um componente significativo deste solo de Pirapora que contribui para o espectro gerado seja a matéria orgânica do solo (MOS) com traços de goethita, além da caulinita.

O espectro PA da amostra de solo de Santa Rosa, Figura 33, também apresenta uma feição similar ao da caulinita, mas o ajuste por bandas forneceu duas bandas de baixas intensidades próximas de 490 nm e 630 nm. A segunda derivada indica um pico negativo também próximo de 490 nm. Acredita-se que seja devido à presença de goethita em concentração maior do que a amostra de Pirapora, inferida pela cor amarela do perfil (Tabela 1). Na Figura 34, a segunda derivada não apresentou pico próximo a 500 nm. Isso indica que a banda ajustada em cerca de 630 nm seja devida à MOS.

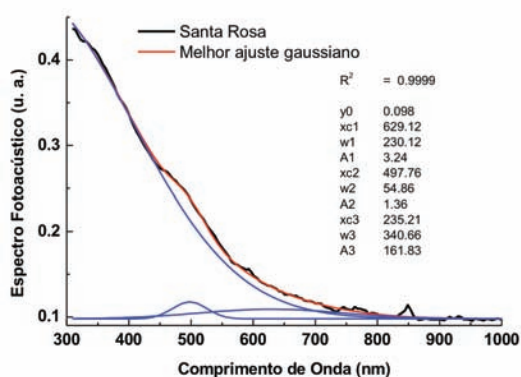


Figura 33. Espectros PA do solo da região de Santa Rosa da Serra.

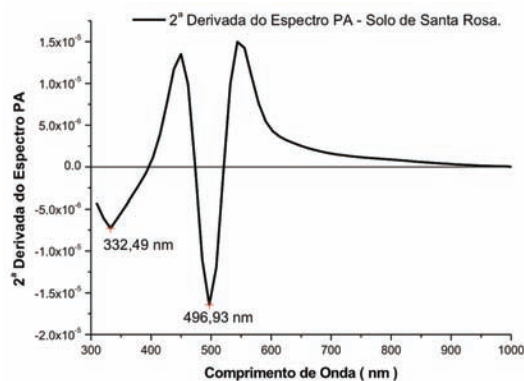


Figura 34. Segunda derivada do espectro PA do solo da região de Santa Rosa da Serra.

As Figuras 35 e 36 apresentam os espectro do solo de Patos de Minas e sua segunda derivada. As bandas na região próxima a 850 nm e 540 nm indicam a dominante presença de hematita, que é reportada na mineralogia desse solo (KER et al., 2005) e inferida pela cor (Tabela 1). Isso também é evidenciado nos picos negativos obtidos pela segunda derivada, em torno de 860 nm, 660 nm e 540 nm.

Na região espectral abaixo de 500 nm, a inclinação se assemelha à de goethita, que pode ser um indicativo da presença desse mineral, mas pode também depender da presença de MOS. Madeira Netto e Baptista (2000) demonstrou que a remoção da MOS em solo com alto teor de óxido de ferro altera a reflectância da amostra desde o ultravioleta ao infravermelho, e que na região espectral abaixo de 600 nm a reflexão aumenta. A MOS pode ainda mascarar as feições de absorção de outros constituintes do solo (DALMOLIN et al., 2005).

Os solos apresentados nas Figuras 37 e 39, e suas segundas derivadas, nas Figuras 38 e 40, têm feições similares ao anterior.

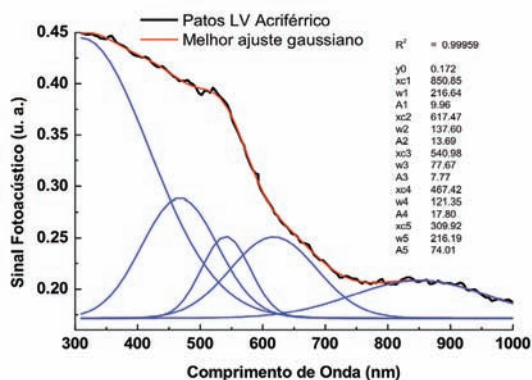


Figura 35. Espectros PA dos solos da região de Patos de Minas.

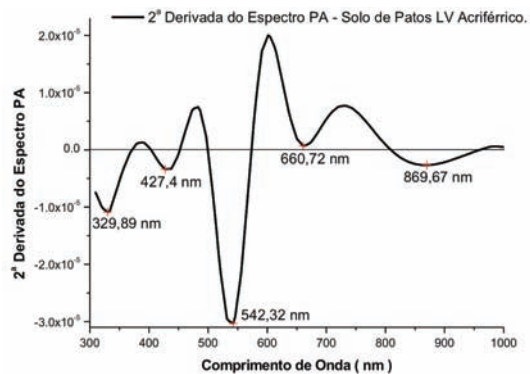


Figura 36. Segunda derivada do espectros PA do solo de Patos de Minas.

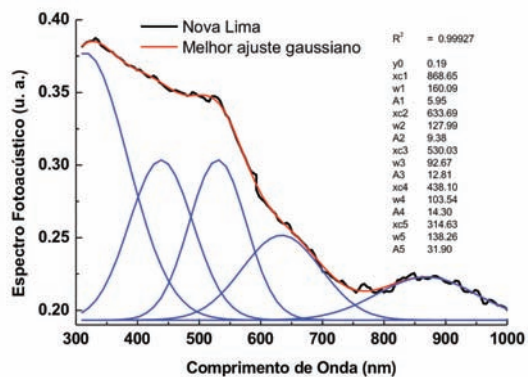


Figura 37. Espectros PA do solo de Nova Lima.

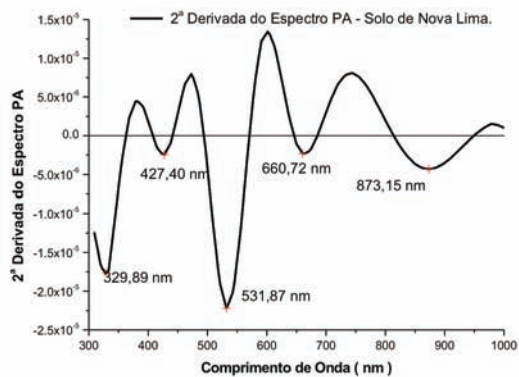


Figura 38. Segunda derivada do espectro PA do solo de Nova Lima.

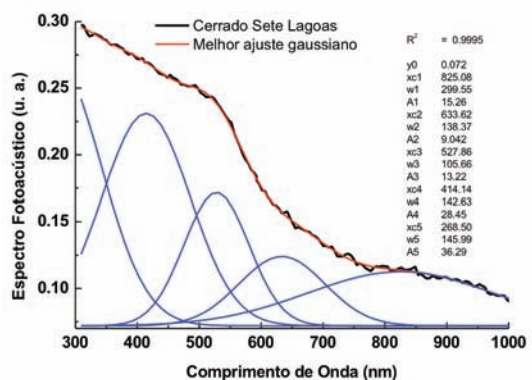


Figura 39. Espectros PA do solo de Sete Lagoas.

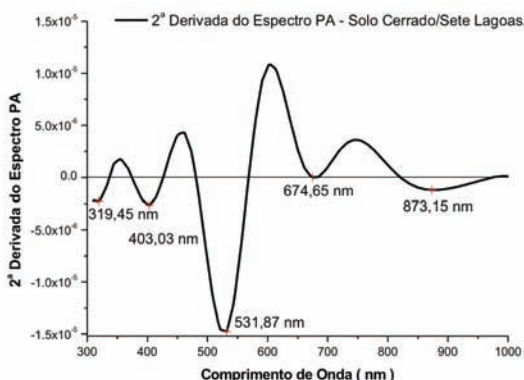


Figura 40. Segunda derivada do espectro PA do solo de Sete Lagoas.

A amostra de Nova Lima, Figura 37, tem feição muito próxima à de hematita apenas com uma inclinação mais acentuada abaixo de 450 nm, que pode ser indicativo da contribuição da MOS. Observa-se que o espectro na região visível sofreu um deslocamento para o azul, que pode ser influenciado pela presença de goethita e outras substâncias. Os picos negativos, Figura 38, indicam que, nesse solo, há tanto hematita como goethita, além de outras substâncias. Tal solo apresenta elevados teores de ferro (Tabela 1), sendo predominantemente hematítico, apresentando também os óxidos de ferro maghemita e goethita em sua mineralogia, além de caulinita e gibbsita (KER et al., 2005).

O espectro PA do solo de Cerrados de Sete Lagoas, Figura 39, é menos intenso que os anteriores. A região do infravermelho é pouco resolvida colaborando para um espectro mais monótono. Os picos da segunda derivada em 873,15 nm e 531,87 nm foram idênticos aos da Figura 40, que indica alto teor de hematita. Os deslocamentos dos picos e das bandas são indícios da influência de outras substâncias, como, a goethita. A região abaixo de 500 nm segue um crescimento muito similar ao espectro da goethita, mas a MOS pode estar contribuindo para essa feição espectral. Esse solo apresenta os dois óxidos em proporções similares, inferida por sua cor vermelho-amarela (Tabela 1). A presença de MOS pode ser notada pelo deslocamento do pico da segunda derivada em 674,65 nm (Figura 40).

As Figuras 41 e 42 apresentam o espectro PA do solo próximo ao Rio Paranaíba e a segunda derivada deste espectro, respectivamente.

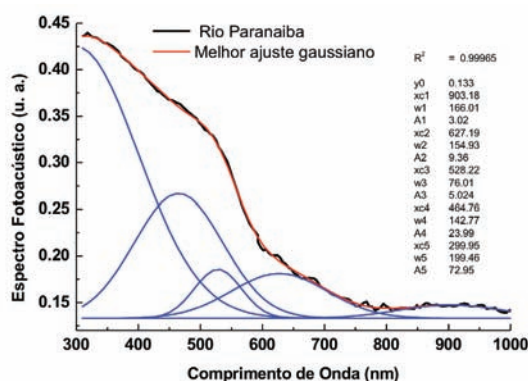


Figura 41. Espectros PA do solo de Rio Paranaíba.

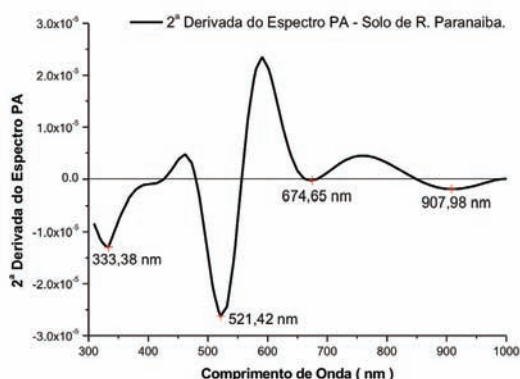


Figura 42. Segunda derivada do espectro PA do solo de Rio Paranaíba.

É um espectro de baixa resolução, mas que ainda pode indicar prováveis componentes. A banda ajustada no infravermelho indica a presença de goethita. Já a região abaixo de 500 nm também indica forte contribuição da goethita, o que condiz com sua cor vermelho amarela (Tabela 1). A

segunda derivada (Figura 42) tem picos negativos próximos a 900 nm, 670 nm e 520 nm. O primeiro valor é típico da goethita, mas os outros dois podem ser devido à influência de MOS, hematita e outros. As bandas em 650 nm dos espectros acima não foram bem resolvidas, além do mais, se deslocaram para valores acima, o que pode ser devido à presença da hematita e da MOS.

As vantagens da PAS em relação à espectroscopia por reflectância difusa (ERD) residem na facilidade de manusear a amostra; na instrumentação, que é imune ao efeito de espalhamento; no fato que o sinal obtido é proporcional ao coeficiente de absorção da amostra; em não requerer acessórios especiais para adquirir os espectros no espectrofotômetro; em não necessitar usar a função de Kubera-Munk para corrigir o espectro e o custo por análise é menor.

Método fotopiroelétrico para detecção de impurezas em café torrado e moído

Neste caso, o café torrado e moído é um produto que tem recebido adulterantes, material de baixo custo ou mesmo de qualidade inferior. Os métodos tradicionais de detecção de fraude ou de qualidade são pouco eficazes, limitando-se a informar se há adulterantes ou não. Com base nessa situação, elaborou-se o desenvolvimento de uma metodologia e de uma instrumentação, o Analisador de Alimentos e Café (Ali-C), capazes de resolver ou minorar o problema de fraudes, especificamente no café torrado e moído (MELO, 2005).

Nesse sistema fototérmico (Ali-C), a amostra não recebe luz diretamente, apenas o feixe de luz branca modulada incide diretamente na face externa, enegrecida, da lâmina metálica que constitui a base do suporte de amostra. A face enegrecida maximiza a absorção de luz modulada, cuja frequência mantém a lâmina no regime termicamente fino. O detector fototérmico compacta a amostra dentro do seu suporte, maximizando a propagação do calor. Assim, uma onda térmica atravessa a amostra até o lado oposto onde se encontra um sensor de temperatura (Figura 43).

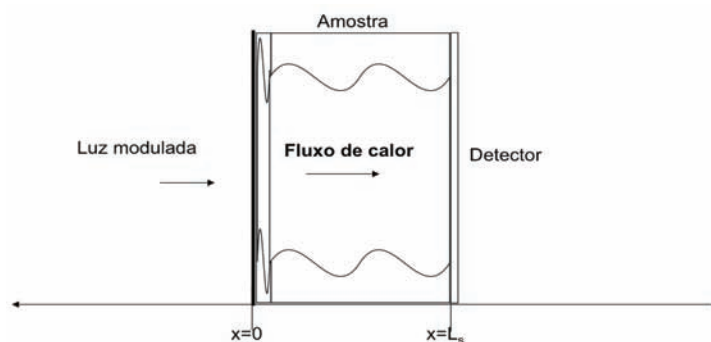


Figura 43. Esboço do sistema térmico similar ao do Ali-C.

Esse sensor converte a flutuação de temperatura em variação de voltagem, gerando o sinal elétrico que é captado pelo amplificador *Lock-in*. Por conseguinte, das equações 11 e 14, a impedância térmica de saída da lâmina do suporte de amostra é igual à impedância de entrada da amostra do pó de café e que a temperatura é a mesma nessa face. Logo, a voltagem piroelétrica na Eq. 24, $V(\omega)$, pode ser escrita na forma mais simplificada e de uso prático, como

$$V(\omega) \cong \frac{A_o}{\omega} e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2a_s}} \ell_s} \quad (\text{Eq. 30})$$

sendo: A_o , um termo que depende da temperatura gerada, de alguns parâmetros térmicos dos meios envolvidos no sistema, da função de transferência do detector; a_s é a difusividade térmica e ℓ_s , a espessura da amostra. Normalizando a Eq. 30 pelo fator A_o , aplicando o logaritmo natural, Ln , e rearranjando, tem-se que a expressão da difusividade térmica do meio i é:

$$\alpha_i = \frac{1}{2} \frac{\omega I_i^2}{(Ln(\omega V n))^2} \quad (\text{Eq. 31})$$

onde o índice i representa as amostras: puro (P), misturada (M) e impureza (I). A Eq. 31 se aplica a corpo sólido, mas o pó de café apresenta uma densidade aparente devido aos poros presentes por todo o volume. Para minimizar a presença desses poros, torna-se necessário o processo de prensagem para formar uma pastilha rígida, portanto, com baixa incidência destes. Uma correção é feita apenas usando a densidade do pó compactado, isso corresponde a dividir a espessura da amostra pela massa (kg) ou pelo peso (kgf). Deste modo, normaliza-se os valores das difusividades térmicas para os meios porosos.

Como a difusividade térmica é considerada uma “impressão digital” da amostra, então, ela é usada para distinguir entre a amostra pura e a adulterada comparativamente à amostra de impureza. Para isso, no caso de uma mistura binária, considerando-se o café em pó e os adulterantes como materiais que não interagem quimicamente entre si, tem-se que a relação para determinar o teor de impureza é da forma:

$$\% \text{impureza} = \frac{a_P^* - a_M^*}{a_P^* - a_I^*} \times 100 \quad (\text{Eq. 32})$$

sendo W e al^* , as difusividades térmicas normalizadas das amostras puras, misturadas e de impurezas, respectivamente. Aplicando a Eq. 31, já normalizada, na Eq. 32, obtém-se a relação para determinar o teor de impureza no café torrado e moído:

$$\%impureza = \left(\frac{m_I (\text{Ln}(\omega_I V n))}{n_M (\text{Ln}(\omega_M V n_M))} \right)^2 \left(\frac{\omega_P [l_P m_M (\text{Ln}(\omega_M V n_M))]^2 - \omega_M [l_M m_P (\text{Ln}(\omega_P V n_P))]^2}{\omega_P [l_P m_I (\text{Ln}(\omega_M V n_I))]^2 - \omega_I [l_I m_P (\text{Ln}(\omega_P V n_P))]^2} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 33})$$

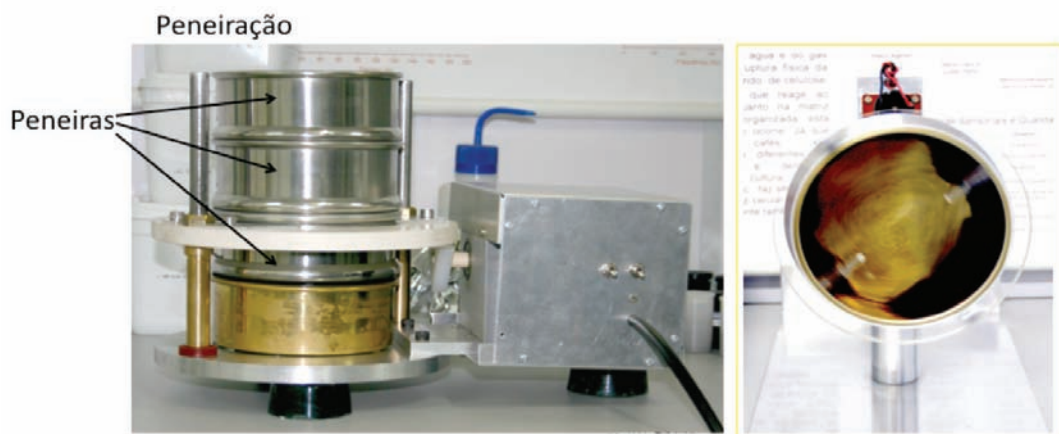
As medições experimentais são realizadas em frequência fixa, logo, teoricamente as frequências angulares que estão fora da expressão logarítmica se cancelariam. Como as frequências podem variar devido à instabilidade mecânica do *chopper*, elas foram mantidas na Eq. 33 para compensar a instabilidade causada no sinal fototérmico.

Procedimentos para a determinação dos teores de impurezas em café torrado e moído

A metodologia fototérmica para a determinação do teor de impureza não é destrutiva, não necessita de tratamento prévio da amostra, como extração do óleo com clorofórmio (lavagem), secagem e catação com uso de lupa. Para aplicá-lo basta realizar os passos seguintes:

1 – peneiração: passar por uma peneira com abertura menor que um milímetro para evitar que partículas maiores prejudiquem a superfície do sensor (Figura 44);

2 – misturador: o processo de peneiração provoca separação das partículas, sendo necessário tornar a misturá-las e homogeneizá-las (Figura 44);



Fotos: Washington Luiz de Barros Melo

Figura 44. Peneirador específico para café (esquerda) e misturador (direita).

3 – pesagem e armazenamento: as amostras tanto do café puro, quanto das misturas e das impurezas devem ser pesadas para definir um volume na câmara fototérmica. Para material de baixa densidade, deve-se pesar cerca de um grama, enquanto para aqueles com mais alta densidade se pesa até dois gramas (Figura 45). Após cada pesagem, as amostras são guardadas em recipientes rotulados e protegidas da luz ambiente (Figura 45);



Figura 45. Pesagem e armazenamento.

4 – colocação no suporte de amostra: esse é um procedimento que deve ser muito cuidadoso. O dispositivo mostrado na Figura 46 (esquerda) é usado para esse fim. Ele é composto por duas partes: um funil e uma base com um cone central. Monta-se o funil sobre a base; em seguida, despeja-se o pó através do funil para encher a base. Procura-se distribuir o pó uniformemente na base. Feito isso, remove-se o funil e coloca-se o suporte de amostra sobre a base, fechando-a. Gira o conjunto e remove-se a base com cone. O resultado é o vulcãozinho mostrado na Figura 46 (direita). Desta forma, a amostra está pronta para a próxima etapa;

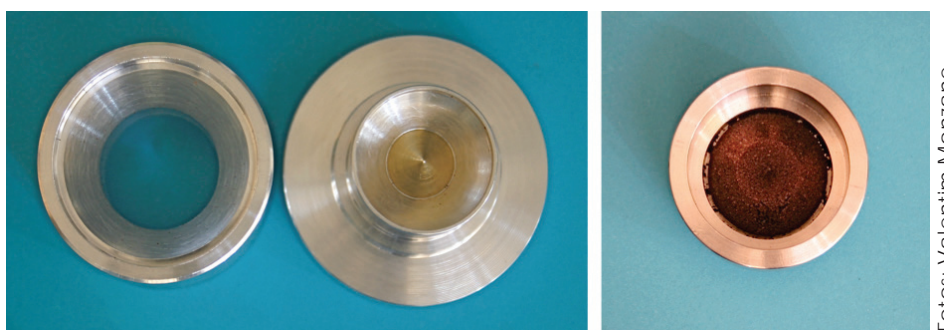


Figura 46. Dispositivos de colocação de amostra, funil e base cônica (esquerda), suporte de amostra com o pó de café no formato de vulcãozinho (direita).

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

5 – medição: é realizada no sistema Ali-C (Figura 47) controlado por computador por meio do programa de aquisição de dados (Figura 48). Antes da medição, algumas informações devem ser fornecidas ao programa, principalmente os padrões de pureza e impureza com os quais a amostra será comparada. Após cada medida, o programa calcula o percentual de impureza naquela amostra e apresenta graficamente.

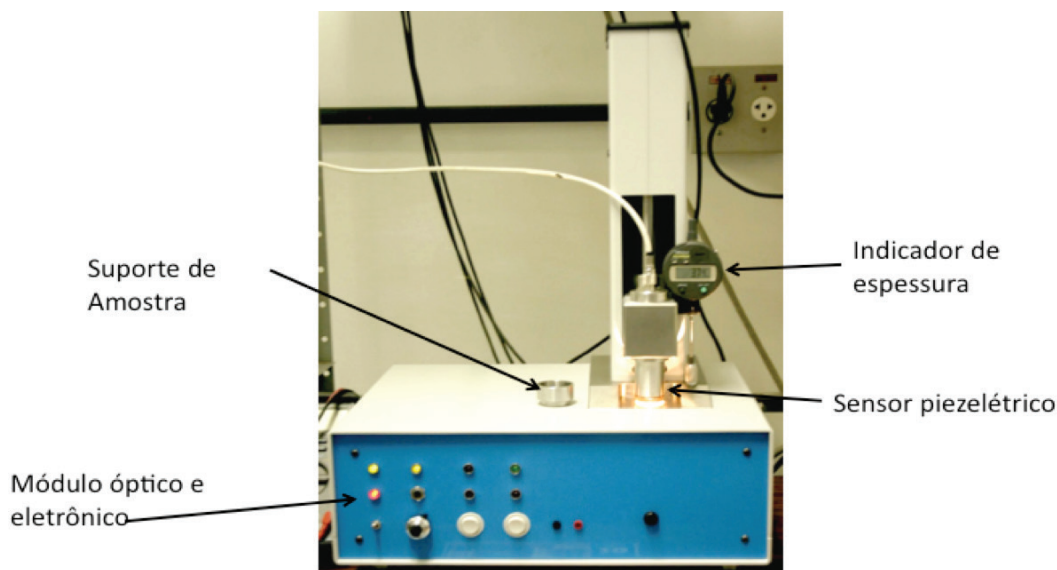


Foto: Washington L. de B. Melo

Figura 47. Sistema Ali-C.

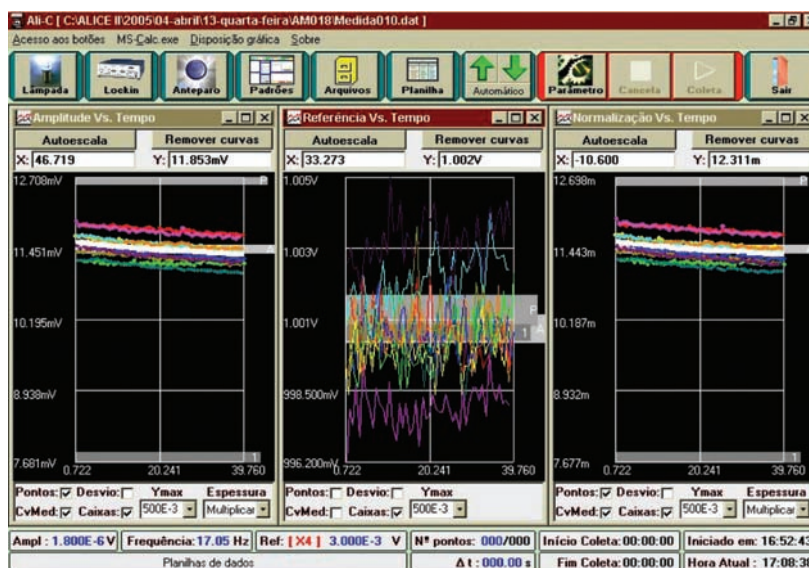


Figura 48. Tela de operação do programa de aquisição de dados do Ali-C.

Aplicação do Ali-C na determinação de impurezas no café torrado e moído

Dois cafés comerciais de origens e torras diferentes foram usados nesta aplicação, sendo o adulterante cascas e paus de café torrados e moídos. Inicialmente, esses produtos foram submetidos aos procedimentos acima descritos. Em seguida, foram adulterados nos percentuais: 10, 15, 20 e 30, por serem valores típicos de adulterações.

O sinal fototérmico no Ali-C é obtido após a detecção de sua fase, fazendo uma varredura angular do sinal elétrico no intervalo de -180° a $+180^\circ$ para determinar as intensidades máximas. Esse processo de medição fornece uma curva senoidal da qual só interessam os valores de pico dos sinais dentro da variação de $\pm 10^\circ$ em torno dos máximos. A frequência usada na obtenção desses dados foi cerca de 13 Hz; o tempo de aquisição foi cerca de 40 segundos. Para os cálculos da difusividade térmica, utilizou-se os valores médios dos sinais máximos, obtendo-se a diferença entre os máximos negativo e o positivo; seguindo da normalização do valor resultante e da aplicação desse às equações 31 e 33.

Os pontos apresentados na Figura 49 são os valores médios da difusividade térmica normalizada de 15 medições em função dos percentuais de adulterantes, obtidos usando a Eq. 31.

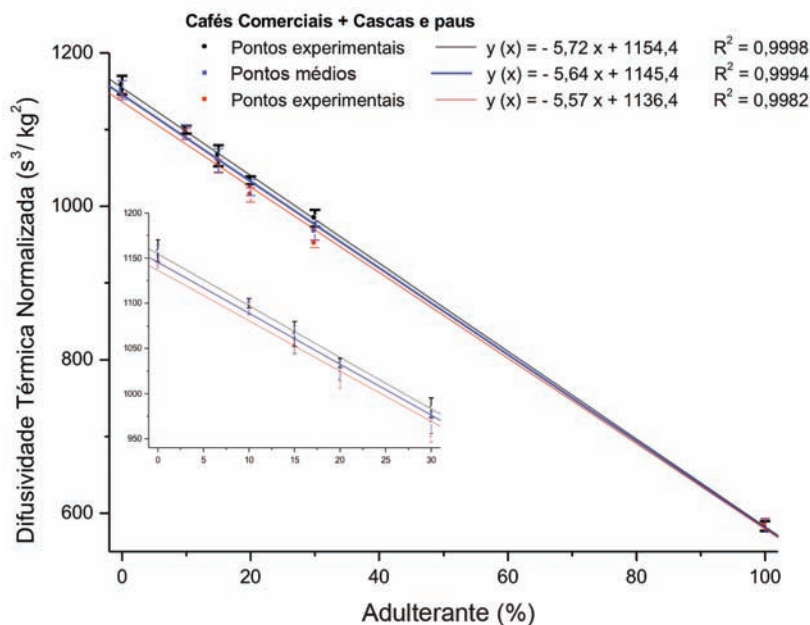


Figura 49. Difusividades térmicas normalizada pelo peso de pós de cafés *versus* percentuais de adulterações por cascas e paus. As linhas contínuas são os melhores ajustes obtidos pelas equações de retas apresentadas na legenda interna e as barras de desvio padrão. A figura interna é a expansão para visualizar as superposições das barras de desvio padrão.

Também apresenta a média desses pontos e suas barras de desvio padrão. Na legenda interna à figura estão as equações de retas obtidas dos ajustes lineares dos pontos experimentais. As funções lineares para melhor ajuste são expressas pela Eq. 34:

$$\alpha_M^*(\% \text{ impureza}) = - \left(\frac{\alpha_P^* - \alpha_P^*}{100} \right) \cdot \% \text{ impureza} + \alpha_P^* \Rightarrow y(x) = ax + y_0 \quad (\text{Eq. 34})$$

Para evidenciar as superposições das barras de desvio padrão, essa figura apresenta uma ampliação da região de baixos percentuais de adulterações. Observa-se como as barras de desvio padrão se sobrepõem, que indicam a equivalência entre as medições. A reta média pode ser tomada como Função de Calibração do sistema Ali-C.

A Figura 50 apresenta a relação gráfica entre os valores percentuais determinados pela metodologia *versus* os valores teóricos.

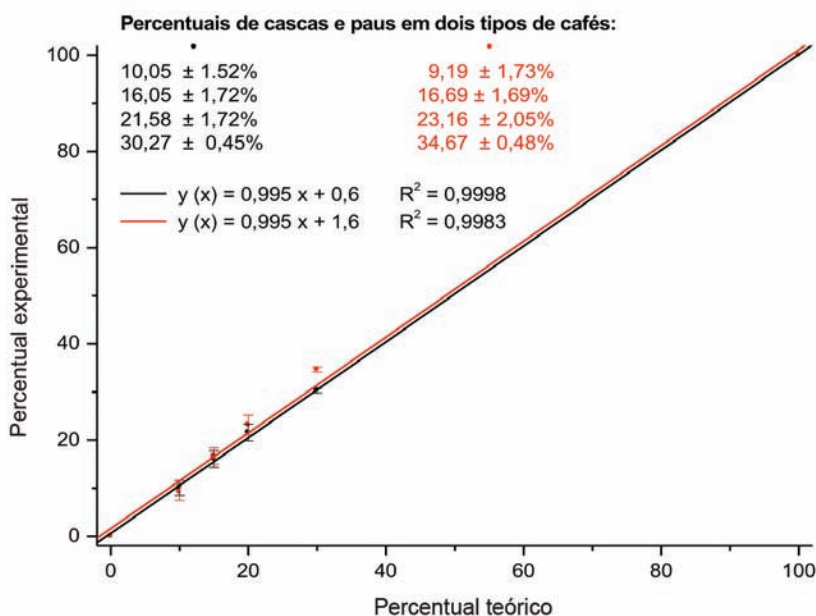


Figura 50. Relação entre os percentuais determinados *versus* os teóricos. As linhas contínuas são os melhores ajustes obtidos pelas equações de retas apresentadas na legenda interna. Os valores em preto e em vermelho correspondem aos pontos nesta figura.

Na legenda interna, tem-se as colunas de valores percentuais de adulterantes para os dois tipos de cafés usados nessa demonstração. Observa-se que as inclinações das retas são iguais e as superposições das barras de desvio

padrão indicam serem independentes do tipo de café, e que os valores determinados estão dentro do esperado. Isso demonstra que o método e o sistema são capazes de determinar significativas quantidades de adulterantes no pó de café. Acredita-se que as discrepâncias entre elas foram causadas pelo artefato instrumental com diferenças nas intensidades de luz, no acoplamento fototérmico do sensor e no tipo do pó de café usado que necessitam de correções.

Assim, fica demonstrado mais uma aplicação do efeito fototérmico com finalidade na qualidade de produto, sendo o instrumento Ali-C muito capaz para este fim.

Aplicação do efeito fotoacústico na determinação de porosidades em membranas vítreas.

Tradicionalmente, esse tipo de medição é realizado por meio do porosímetro de mercúrio ou por densidade. O método por mercúrio é destrutivo, de alto custo, necessitando diversas horas para realizar uma análise, enquanto aquele por densidade, apesar de ser simples, é impreciso. O método fotoacústico aqui apresentado é não destrutivo, de baixo custo, de curto tempo de análise, e não sendo intrusivo, a amostra pode ser reaproveitada, podendo ser considerado um método a seco (YASUDA; MELO, 2005).

Preparação das membranas vítreas

Essas membranas foram processadas utilizando-se como matéria prima garrafas de vidro encontradas no comércio em geral. Estas foram trituradas até obterem a forma de pó. Os pós vítreos foram peneirados e separados em duas granulidades diferentes: pós entre 106 μm (150 Tyler/Mesh) e 212 μm (65 Tyler/Mesh) e pós entre 212 μm e 500 μm (32 Tyler/Mesh).

As membranas vítreas foram produzidas através da técnica de preenchimento (ASSIS, 1998) com a adição de diferentes porcentagens de material inerte: 10, 20, 30 e 40, para a formação dos poros. O material inerte usado foi NaCl (Synth P.A. – P.M. 58,44) com granulidade cerca de 200 μm e a sinterização da mistura ocorreu em um patamar de 700 °C por 60 min, sendo o aquecimento na taxa de 5 °C/min. O resfriamento ocorreu de forma lenta conforme a perda de calor do forno. Após a sinterização, dois processos foram realizados: processo 1 – um lote das membranas foi lixado até uma espessura padronizada em 4 mm e 35 mm de diâmetro. Em seguida, lavados em água corrente, durante cerca de 48 horas, para a remoção da fase inerte; processo 2 – um outro lote foi primeiro lavado e depois lixado nas mesmas condições e dimensões das anteriores.

As medidas PA foram obtidas no espectrômetro fotoacústico da Embrapa Instrumentação. As membranas vítreas apresentam alto espalhamento e transmissão difusa da luz, isto é, são amostras semitransparentes. Devido

a essas características, aplicou-se os modelos de Rosencwaig e Gersho (1976) e de Melo (1992).

As membranas foram colocadas dentro de dois suportes idênticos de alumínio, sendo a base de um deles revestida por uma camada de tinta nanquim (Suporte P – preto), e a do outro mantida em seu estado original (Suporte B – branco). Os sinais PA dos suportes vazios apresentaram comportamentos proporcionais ao inverso da frequência.

Com o suporte B, as amplitudes dos sinais PA das membranas nas diferentes porosidades não apresentaram distinções significantes, as amplitudes decaíram com o inverso da frequência (f^{-1}). Já com o uso do suporte P, a luz transmitida através da amostra é absorvida pela camada de tinta, que a converte em calor, resultando em diferente comportamento das amplitudes do sinal PA em relação àquele obtido com o suporte B. O contato entre as membranas e o suporte de amostras não é direto, isto é, a rugosidade da superfície mantém uma fina camada de gás entre a membrana e a superfície do suporte.

Aplicando-se a razão entre os sinais PA das membranas, normalizados pela massa, obtidos no suporte P e no suporte B (Eq. 35), distinguiu-se cada membrana em relação a sua porosidade. Para membranas produzidas com grãos entre 106 μm e 212 μm e com grãos entre 212 μm e 500 μm , as razões podem ser vistas nas Figuras 51 a 54.

$$R = \frac{\textit{amplitudePA}(\textit{sup} - P)}{\textit{amplitudePA}(\textit{sup} - B)} \quad (\text{Eq. 35})$$

As Figuras 51 e 53 correspondem às amostras tratadas pelo processo 1, enquanto que as Figuras 52 e 54 correspondem ao processo inverso (processo 2). Observa-se diferenças nos níveis das amplitudes do sinal PA normalizadas em relação aos dois processos na produção das membranas.

Possivelmente isso é devido às diferenças que ocorrem nas superfícies dessas membranas, ou seja, as membranas obtidas no processo 1 apresentaram baixa resistência mecânica comparadas àquelas obtidas no processo 2, causando mais espalhamento e baixa transmissão de luz. Para as membranas menos porosas, o sinal PA normalizado é menos sensível à dependência da frequência e cresce à medida que a porosidade aumenta.

As Figuras 55 e 56 ilustram a dependência da amplitude do sinal PA normalizado com a porosidade das membranas na frequência de modulação de 400 Hz. Isso corresponde à determinação da porosidade das membranas usando-se apenas uma frequência de modulação e uma varredura no tempo, implicando em uma diminuição do tempo de análise. A escolha dessa frequência é devido à tendência das curvas se tornarem mais constantes a partir desse valor em diante.

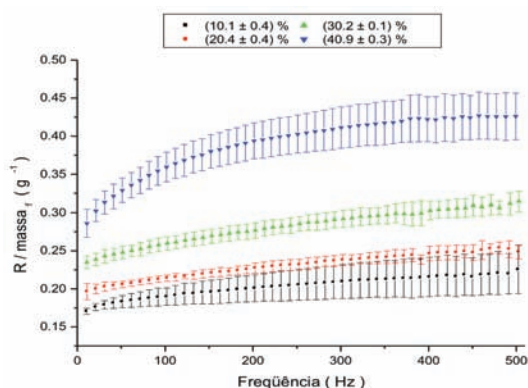


Figura 51. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 106 µm e 212 µm, tratadas pelo processo 1. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

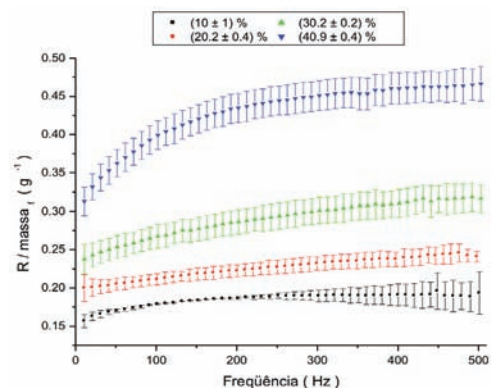


Figura 52. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 106 µm e 212 µm, tratadas pelo processo 2. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

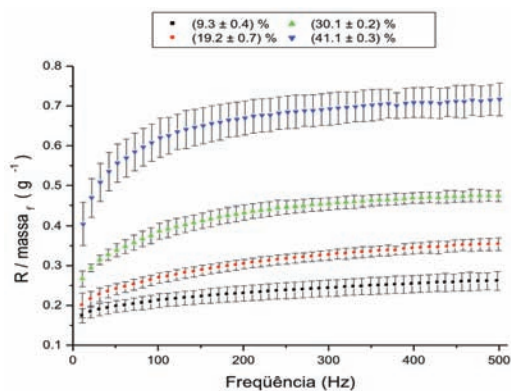


Figura 53. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 212 µm e 500 µm, tratadas pelo processo 1. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

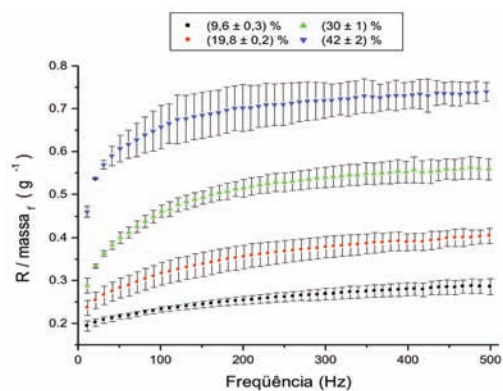


Figura 54. Amplitudes PA médias normalizadas das membranas. Membranas produzidas com grãos entre 212 µm e 500 µm, tratadas pelo processo 2. A legenda indica as porosidades médias das membranas.

Os sinais PA normalizados na frequência de 400 Hz, das Figuras 55 e 56, apresentaram um perfil de comportamento muito similares, porém para membranas produzidas com grãos entre 106 µm e 212 µm não houve grandes diferenças quanto ao processo 1 e 2 de tratamento das membranas, enquanto que para membranas produzidas com grãos entre 212 µm e 500 µm houve uma maior distinção. Este fato se atribui, possivelmente, ao tamanho dos poros e das partículas vítreas das membranas.

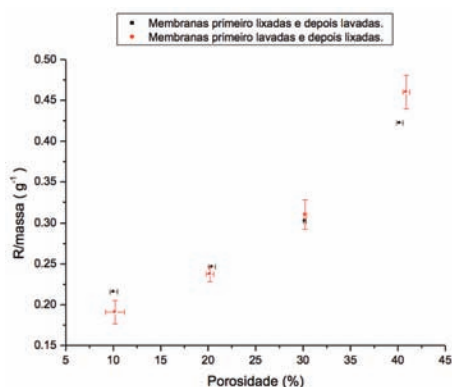


Figura 55. Comportamento da amplitude do sinal PA normalizado na frequência de 400 Hz. Membranas produzidas com grãos entre 106 μm e 212 μm .

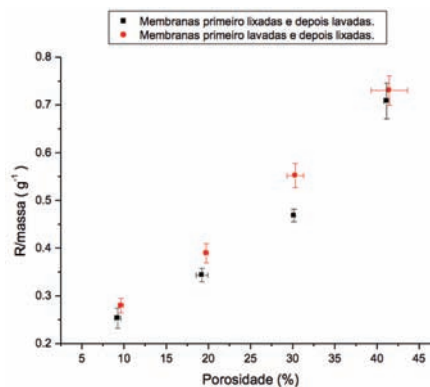


Figura 56. Comportamento da amplitude do sinal PA normalizado na frequência de 400 Hz. Membranas produzidas com grãos entre 212 μm e 500 μm .

Por meio dos resultados acima, concluí-se que a técnica PA é uma ferramenta promissora em estudos de membranas vítreas, nas quais foi possível distingui-las quanto a sua porosidade e a sua superfície. O fato dessas membranas serem altamente espalhadoras e transmissoras de luz visível as tornam um caso especial na obtenção do sinal PA. Desta forma, outros tipos de amostras de diferentes estruturas e opacidade podem ser analisadas através dessa técnica não intrusiva e não destrutiva, já que as amostras podem ser reaproveitadas após as análises.

Considerações finais

Assim, demonstrou-se a potencialidade do uso da espectroscopia fotoacústica na obtenção de informações ópticas (β), térmicas da amostra (μ) e metodologias para detectar diferentes características físicas em materiais com a finalidade de identificar ações impróprias em produtos de alto valor econômico e ambiental. Esta é uma rápida amostragem das possibilidades de uso dessas técnicas no estudo de materiais e desenvolvimentos de metodologias para o agronegócio. Há, na literatura científica, um volume muito grande de aplicações delas nas mais variadas áreas da ciência abrangendo desde a física aplicada a ecologia, passando pela medicina, biologia e agricultura, entre outras. A quantidade de aplicações, por exemplo, de fotoacústica é imensa, associado à fotopiroelétrica na identificação de propriedades físicas da matéria, e às demais técnicas desta família com objetivos similares. O leitor interessado pode encontrar muitas outras aplicações agronômicas de fotoacústica. São ferramentas para estudar a vastidão de casos de doenças em humanos, em animais e em plantas.

Referências

- ALMOND, D. P.; PATEL, P. M. **Photothermal science and techniques**, London: Chapman & Hall, 1996. 241 p. (Série Physics and its Applications, 10).
- ASSIS, O. B. G. **Processamento de filtros de vidro pela técnica de preenchimento para aplicações em microfiltração**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 1998. 5 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 25).
- BARRON, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory the influence of iron oxides on soil colour. **Journal of Soil Science**, [S. l.], v. 37, p. 499-510, 1986.
- CHAUCHOIS, A.; ANTCZAK, E.; DEFER, D.; CARPENTIER, O. Formalism of thermal waves applied to the characterization of materials thermal effusivity. **Review of Scientific Instruments**, New York, v. 82, n. 7, p. 074902, 2011.
- CHIRTOC, M.; MIHAILESCU, G. Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties. **Physical Review B**, [S. l.], v. 40, n. 14, p. 9606-9617, 1989.
- COUFAL, H. Photothermal spectroscopy using a pyroelectric thin-film detector: **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 44, n. 1, p. p. 59-61, 1984.
- DADARLAT, D.; VISSER, H.; BICANIC, D. An improved inverse photopyroelectric cell for measurement of thermal effusivity: application to fatty acids and triglycerides. **Measurement Science and Technology**, [S. l.], v. 6, p. 1215-1219, 1995.
- DALMOLIN, R. S. D.; GONÇALVES, C. N.; KLANT, E.; DICK, D. P. Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 2, p. 481-489, 2005.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M. Prediction of soil available phosphorus using Fourier transform infrared-photoacoustic spectroscopy. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 35, p. 119-122, 2007.
- DU, C.; LINKER, R.; SHAVIV, A. Identification of agricultural Mediterranean soils using mid-infrared photoacousticspectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 143, p. 85-90, 2008a.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M.; WANG, H. Y.; MANG, J. B.; ZHU, A. N. Study on the soil mid-infrared photoacoustic spectroscopy. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, [S. l.], v. 28, p. 1242-1245, 2008b.
- DU, C. W.; ZHOU, J. M.; WANG, H. Y.; CHEN, X. Q.; ZHU, A. N.; ZHANG, J. B. Determination of soil properties using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 49, p. 32-37, 2009.
- FARIA, R. M.; MELO, W. L. B.; PAWLICKA, A.; SANCHES, R.; YONASHIRO, M. Photopyroelectric spectroscopy of poly(3-butylthiophene) films. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 55-57, p. 269-274, 1993.
- FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 245-257, 2004.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

FIALHO, L. L. **Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos**. São Carlos, 2007. 170 p. Tese (Doutorado em Ciências–Química analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. Orientador: Dr. Ladislau Martin Neto.

GALVÃO, L. S.; VITORELLO, I. Role of organic material in obliterating the effects of iron on color and on spectral reflectance of Brazilian tropical soil. **International Journal of Remote Sensing**, London, v. 191, p. 969-979, 1998.

GARCIA-QUIROZ, A. **Aplicação de ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica ao estudo de íons Fe³⁺ em materiais catalíticos e argilosos**. Campinas, 2002. 169 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

KATO, L.A.; BELLINI, M. Atribuição de significados biológicos às variáveis da equação logística: uma aplicação do cálculo nas ciências biológicas. **Ciência & Educação**, Bauru, v. 15, n. 1, p. 175-88, 2009.

KER, J. C.; CARVALHO FILHO, A.; OLIVEIRA, C. V.; SANTOS, H. G.; SIMÕES, D. F. F. Guia de excursão. In: REUNIÃO NACIONAL DE CLASSIFICAÇÃO E CORRELAÇÃO DE SOLOS, 7., 2005, Viçosa. Viçosa, MG.: UFV; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2005.

KIEHL, E. J. **Manual de Compostagem: Maturação e Qualidade do Composto**. Piracicaba, [s.n.], 1998. 172 p.

MADEIRA NETTO, J. S.; BAPTISTA, G. M. M. **Reflectância espectral de solos**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2000. 55 p. (Embrapa Cerrados. Documentos, 25).

MANDELIS, A; ZVER, M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 57, n. 9, p. 4421-4430, 1985.

MELO, W. L. B. **Contribuições às técnicas de espectroscopias fototérmicas e aplicações a materiais poliméricos**. São Carlos, 1992. 111 p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

MELO, W. L. B; FARIA, R. M. Photoacoustic procedure for a measuring thermal parameters of transparent solids. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 67, n. 26, p. 3893-3895, 1995.

MELO, W. L. B. **Desenvolvimento do sistema analisador de alimentos e café** – Ali-C. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005. 78 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, 19).

MELO, W. L. B.; PIRES, G. G.; LÓIO, D. A.; VAZ, C. M. P. **Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica nos estudos de solos intactos**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. 5 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 101).

MELO, W. L. B.; LÓIO, D. A.; VIANA, J. H. M. **Aplicação da espectroscopia fotoacústica na identificação de componentes do solo**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2010, 8 p. (Embrapa Instrumentação. Comunicado Técnico, 114).

OLIVEIRA, J. B. de; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. **Classes gerais de solos do Brasil: guia para reconhecimento**. 2. ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201 p.

PAIVA, R. F.; BARJA, P. R. Células fotoacústicas para medidas em materiais biológicos: projetos e aplicações. In: ENVIRONMENTAL AND HEALTH WORLD CONGRESS – EHW, 1., 2006, Santos. **Proceedings...** Santos: [s. n.], 2006. P. 332-335.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 47, p. 64-69, 1976.

ROSENCWAIG, A. **Photoacoustic & Photoacoustic Spectroscopy**. New York: John Wiley, 1980.

SCHEINOST, A. C.; CHAVERNAS, A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 46, p. 528-536, 1998.

SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, [S. l.], v. 70, p. 1262-1269, 1985.

SISTEMA Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, DF: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. C412 p.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. In: **ENCYCLOPEDIA of Surface and Colloid Science**. [S. l.]: Marcel Dekker, 2002. p. 1438-1446.

TORRENT, J.; BARRON, V. The visible diffuse reflectance spectrum in relation to the color and crystal properties of hematite. **Clays and Clay minerals**, Nova York, v. 51, n. 3, p. 309-317, 2003.

YASUDA, M. T.; MELO, W. L. B. A new method to determine open porosity and permeability constants of openpore sintered glasses by photoacoustic technique. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, n. 319, 259-264, 2005.

Capítulo 4

Aplicações da ressonância magnética nuclear e eletrônica no agronegócio

Luiz Alberto Colnago, Sérgio da Costa Saab,
Lucimara Aparecida Forato, Wilson Tadeu Lopes
da Silva, Rubens Bernardes-Filho, Ladislau Martin-Neto

Introdução

Desde que as espectroscopias de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e magnética nuclear (RMN) foram descobertas na década de 1940, elas vem propiciando um grande avanço científico e tecnológico tanto nas áreas das ciências básicas, como física, química e biologia, quanto nas áreas tecnológicas, como engenharia de materiais, agronomia, veterinária, alimentos e também na área médica (CZOCH; FRANCIK, 1989; GIL; GERALDES, 1987). A RMN é usada na análise de propriedades físico-químicas da maioria dos materiais, como gases, pequenas moléculas em solução e até seres humanos. A importância científica da RMN pode ser demonstrada pelo número de prêmios Nobel recebidos por desenvolvimentos na área (COLNAGO et al., 2014). O primeiro foi o prêmio Nobel de Física de 1952, outorgado a Felix Bloch e Edward Mills Purcell, pela demonstração do fenômeno de ressonância magnética nuclear. A primeira grande aplicação da RMN foi na área de determinação da estrutura de moléculas orgânicas usando principalmente o isótopo de hidrogênio (^1H). Já em 1953, os primeiros espectrômetros, baseados no método de onda contínua, já estavam sendo comercializados para essa finalidade. A sensibilidade desses equipamentos não permitia a análise de isótopos com baixa receptividade, como o carbono ^{13}C , encontrado em cerca de 1,1% na natureza. Essa deficiência só foi superada no final da década de 1960, com a introdução dos espectrômetros de RMN pulsados, com a transformada de Fourier. Nos espectrômetros pulsados, o sinal da RMN é adquirido no domínio do tempo e não pode ser interpretado diretamente, como no caso do sinal em onda contínua. Para converter o sinal do domínio do tempo para o domínio da frequência, similar ao obtido

com a técnica de onda contínua, usa-se a Transformada Rápida de Fourier. Com isso os espectrômetros pulsados precisavam ser acoplados a um computador digital, que não era de uso geral naquela época. Com o método pulsado pode-se também desenvolver a RMN multidimensional, que facilitou ainda mais a determinação da estrutura e da dinâmica molecular e a tomografia, que é largamente usada no diagnóstico médico por imagens. Pelos desenvolvimentos da RMN pulsada e da RMN multidimensional, o químico suíço Richard Ernst recebeu o prêmio Nobel de Química de 1991. Usando as técnicas multidimensionais desenvolvidas por Ernst, outro suíço, Kurt Wüthrich, ganhou o prêmio Nobel de Química de 2002, pelo desenvolvimento de métodos de RMN multidimensional, para a determinação da estrutura tridimensional de proteínas em solução. Em 2003, o químico Paul Lauterbur e o físico Peter Mansfield, receberam o Prêmio Nobel de Medicina pela descoberta da técnica de tomografia por RMN, hoje mais conhecida como ressonância magnética. A RPE, assim como a RMN, é usada na determinação da estrutura e da dinâmica de materiais orgânicos, inorgânicos, sistemas biológicos entre outros materiais que tenham elétrons desemparelhados, como os encontrados em radicais livres e íons de metais de transição (CZOCH; FRANCIK, 1989). Na pesquisa agrícola, as técnicas de ressonância magnética, RMN e RPE, vêm sendo cada vez mais usadas nas áreas de determinação da estrutura de compostos bioativos, em estudos aplicados ao ambiente, biotecnologia, agroenergia, alimentos, fibras, fisiologia animal e vegetal, qualidade dos produtos entre muitas outras aplicações. Nesse capítulo serão apresentados alguns conceitos básicos das técnicas de ressonância magnética e algumas aplicações no agronegócio.

Conceitos básicos

Os fenômenos de ressonância magnética envolvem a absorção de radiação eletromagnética na região entre as ondas de rádio (500 KHz) e micro-ondas (1 GHz) por materiais que possuem spin e momento magnético. Isso ocorre em amostras que possuam elétron desemparelhado (RPE) oriundos de radicais livres e íons de alguns metais de transição como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , entre outros, ou em núcleos (RMN) com número ímpar de massa e/ou número atômico (CZOCH; FRANCIK, 1989; GIL; GERALDES, 1987). Praticamente todos os elementos químicos tem ao menos um isótopo que satisfaz essa condição. As espectroscopias de ressonância magnética são de absorção, como as espectroscopias nas regiões do infravermelho, visível, ultravioleta, entre outras. No entanto, as espectroscopias de ressonância magnética diferem dessas outras, pois as absorções só são observadas quando as amostras estão na presença de um campo magnético (efeito Zeeman). Ou seja, na ausência de campo magnético não há separação entre os níveis de energia

para se observar as transições espectroscópicas. O número de níveis de energia observados em RMN depende do spin nuclear (I), $(2nI+1)$ e do RPE do spin eletrônico (S), $(2nS+1)$.

A energia dos níveis da ressonância magnética depende de μ que é o momento magnético eletrônico (μ_e) ou nuclear (μ_n) e do campo magnético (H), em que:

$$E = -\vec{\mu}\vec{H} \quad (1)$$

O momento magnético eletrônico é dado por $\mu_e = g\beta S$ e o nuclear por $\mu_n = g_n\beta_n I$, em que S e I são os spins eletrônico e nuclear, β e β_n representam o magnéton de Bohr e o magnéton nuclear, e g e g_n são as constantes de proporcionalidade do elétron e dos núcleos, respectivamente. Os magnétons dependem da carga (e), da massa (m) das partículas (elétron ou núcleo), da constante de Planck (h) e da velocidade da luz (c), em que β ou β_n é definido

com $\frac{eh}{4\pi m}$: (sistema CGS). Sabendo que a massa de um próton é cerca de 2.000 vezes maior do que a de um elétron, $\beta \approx 2000\beta_n$. O $g_e = 2,003$ para elétron livre e g_n varia de acordo com o núcleo. Para o caso de spin $\frac{1}{2}$, como observados em elétrons desemparelhados e alguns núcleos de isótopos como o 1H , ^{13}C e ^{31}P , existem duas transições possíveis $(2nI+1)$ para $n=1$. A energia desses níveis energéticos é dada

$$E = \pm \frac{1}{2} g b H \quad (2)$$

$$E = \pm \frac{1}{2} g_n b H \quad (3)$$

$$(\Delta E) = h\nu = g b H \quad (4)$$

em que ν é a frequência da irradiação. Em RMN, normalmente descreve-se essa diferença de energia, usando a razão entre momento magnético e momento angular $\gamma = \mu/L$ e a intensidade do campo magnético H_0 , em que

$$\Delta E = h\nu = \frac{hgH_0}{2p} \quad (5)$$

A faixa de frequência usada na RMN $\nu = \frac{gH_0}{2p}$ está na região das ondas de rádio, de alguns KHz até 1 GHz e a na RPE, na região da radiofrequência e da micro-onda, variando de algumas centenas de MHz até centenas de GHz.

Parâmetros espectrais.

Os principais parâmetros espectrais da RMN e RPE (CZOCH; FRANCIK, 1989; GIL; GERALDES, 1987) são:

a) Deslocamento químico e valor g . O deslocamento químico é o principal parâmetro da RMN. É um efeito induzido pelo campo magnético aplicado na nuvem eletrônica que envolve os núcleos e o ambiente molecular. Assim, os sinais de RMN dependem do ambiente químico do núcleo estudado e isso é usado para identificar os diferentes ambientes químicos presentes em uma molécula e, conseqüentemente, determinar a sua estrutura. O deslocamento químico é normalmente expresso em partes por milhão da frequência de ressonância (ppm), para ficar independente do campo magnético aplicado. O deslocamento químico em ppm é representado por δ . O valor g é um parâmetro similar ao deslocamento químico e reflete ambiente eletrônico molecular.

b) Acoplamento spin-spin e estrutura hiperfina. O acoplamento spin-spin (RMN) vem da interação intranuclear, por meio das ligações químicas e faz os sinais de RMN serem desdobrados em multipletos (vários sinais) de acordo com número de núcleos vizinhos. Na RPE, a estrutura hiperfina ou multipletos reflete o momento magnético do spin nuclear que está interagindo com o momento magnético do spin do elétron desemparelhado.

c) Tempos de relaxação. Os dois principais tempos de relaxação tanto da RMN quanto da RPE são os tempos de relaxação longitudinal, spin-rede ou T_1 e de relaxação transversal, spin-spin, ou T_2 . T_1 é a constante de tempo do retorno exponencial da magnetização ao equilíbrio térmico. T_2 é a constante de tempo exponencial da perda de coerência do sinal de RMN ou RPE, sem que haja alteração na população de spins. Como normalmente $T_1 > T_2$, T_2 é inversamente proporcional à largura de linha que é outro parâmetro espectral tanto da RMN quanto do EPR.

d) Largura de linha. A largura de linha dos espectros de RMN e RPE estão inversamente correlacionada com T_2 . Como T_1 e T_2 dependem da mobilidade molecular, a largura de linha pode ser usada para avaliar esse grau de mobilidade.

e) Área do sinal. A área do sinal de RMN e EPR é proporcional a concentração da espécie que está sendo analisada, desde que não ocorra

saturação espectral. Além desses parâmetros, tanto a RMN quanto a RPE possuem outros, que são usados nas análises de propriedades físicas e químicas das amostras, como a interação dipolar e quadrupolar, efeito Overhauser, entre outros.

Aplicações da RMN na agropecuária

As aplicações da RMN podem ser divididas em aplicações de métodos espectroscópicos e tomográficos. Nos métodos espectroscópicos, analisa-se um ou mais parâmetros espectrais como deslocamento químico, acoplamento spin-spin, entre outros, para obter informações sobre a estrutura e a dinâmica molecular, componentes de uma mistura, cinética química, entre várias outras propriedades físicas e químicas. A espectroscopia pode ser subdividida em de baixa e de alta resolução, de acordo com a separação entre as linhas espectrais. Além disso, a espectroscopia de RMN em alta resolução pode ser novamente subdividida em espectroscopia de RMN em alta resolução para amostras líquidas e sólidas. A tomografia de RMN também pode obter os mesmos parâmetros da espectroscopia, mas sua principal característica é a medida da distribuição espacial de um ou mais componentes, como, por exemplo, água e gordura em um tecido vegetal ou animal.

Espectroscopia de RMN em baixa resolução

A espectroscopia de RMN em baixa resolução pulsada é também conhecida como RMN em baixo campo ou RMN no domínio do tempo. Uma das mais simples e conhecidas aplicações da RMN em baixa resolução na agropecuária é a medida do teor de óleo em sementes. Nessa análise, basta fazer uma curva de calibração entre o módulo da intensidade do sinal de RMN (FID – *Free Induction Decay*) após um certo tempo do pulso (dezenas de μs), e a concentração do teor de óleo nas sementes. Esse mesmo método também tem várias aplicações na medida dos componentes líquidos em amostras heterogêneas, como solos, fibras e alimentos. Na Figura 1 está um diagrama de como essa medida é feita em uma semente oleaginosa desidratada. Como a água de hidratação e os componentes, como proteínas e carboidratos, estão no estado sólido, têm um T_2 da ordem de alguns microsegundos, basta fazer a aquisição do sinal de RMN cerca de 50 μs após o pulso. Neste tempo, o sinal de RMN será devido apenas ao óleo, que está líquido e tem T_2 de centenas de milissegundos. Em materiais com baixo teor de óleo esse método também pode ser usado para a medida da umidade.

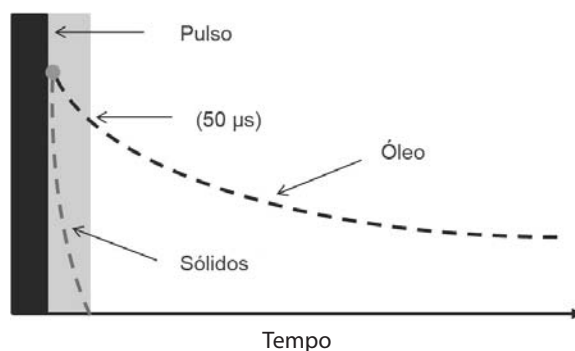


Figura 1. Diagrama dos eventos para medida do teor de óleo em sementes com baixa umidade.

A barra preta representa o pulso, que é da ordem de alguns microssegundos. A barra cinza o tempo de $50 \mu\text{s}$, na qual o sinal dos componentes sólidos decai para o valor mínimo (linha tracejada dentro da barra cinza) e pode-se medir a intensidade do sinal do óleo.

Quando a semente tem mais de 10% de umidade, o sinal da água pode interferir na intensidade do sinal do óleo. Assim, não se pode usar a intensidade do FID para medir o teor de óleo. Para isso, usa-se uma sequência de pulsos denominada "eco de spin". Esse método também se aplica à análise de gordura em alimentos como chocolates e farinhas, bem como para medir a razão sólido-líquido em margarinas (COLNAGO et al., 2014). Além desses métodos, outras sequências de pulsos mais complexas tem sido usadas para análises de RMN em baixa resolução. Dentre elas, destacamos a sequência de pulsos desenvolvida por Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) que gera um sinal de RMN cujo decaimento depende de T_2 e a CWFP (*Continuous Wave Free Precession*), cujo sinal depende tanto de T_1 quanto de T_2 .

Esses métodos vêm sendo usados para medir a qualidade dos óleos vegetais em sementes, umidade, gordura e propriedades sensoriais em carnes bovinas, teor totais de sólidos solúveis em frutas e possui muitas outras aplicações em agropecuária.

Nas Figuras 2 a 4 estão alguns exemplos da aplicação da RMN em baixo campo. Na Figura 2 está o gráfico de correlação entre o número de cetano determinado por RMN em baixo campo versus o valor de referência (PRESTES et al., 2007). O coeficiente de correlação entre as duas medidas para 15 amostras de sementes oleaginosas como soja, pinhão manso, amendoim, macadâmia etc., foi de $r=0,92$. Isso indica que a técnica de RMN em baixo campo pode ser usada para prever, diretamente nas sementes, o número de cetano dos óleos vegetais, que é um dos principais parâmetros de qualidade do biodiesel.

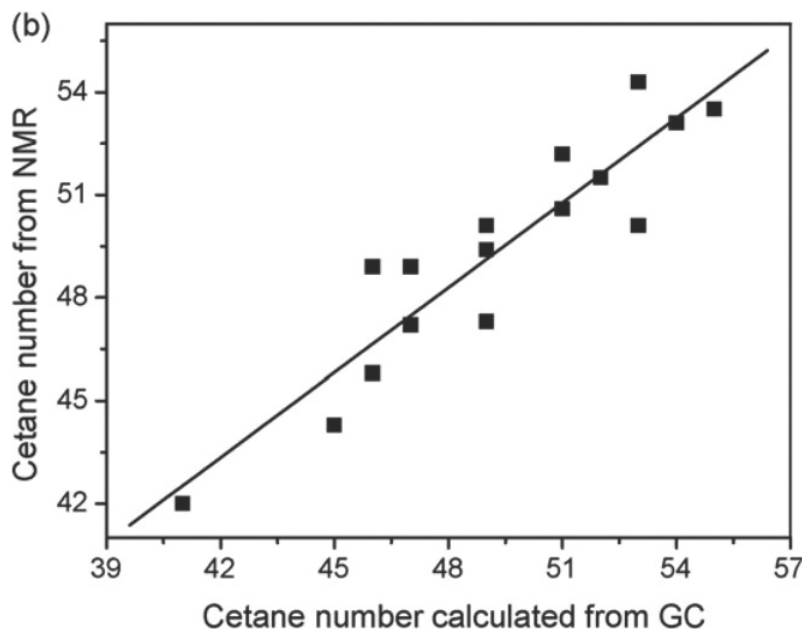


Figura 2. Gráfico de correlação entre o número de cetano previsto por RMN e o determinado a partir dos dados de cromatografia gasosa.

Na Figura 3 está um gráfico de barras com os valores do coeficiente de correlação entre os valores previstos por RMN em baixo campo, com a sequências CPMG (barra cheia) e CWFP (barra quadriculada) e as propriedades sensoriais: sabor (1), suculência (2), maciez (3) e propriedades físicas e químicas como: perda de água por cocção (4), teor de gordura (5), umidade (6) e maciez instrumental (7), determinadas por métodos padrões (PEREIRA et al., 2013a). Como se pode ver, nesta figura a sequência CPMG, que depende apenas de T_2 , teve maior correlação com as propriedades sensoriais e a maciez instrumental do que com a CWFP. Por outro lado, a sequência CWFP, que depende de T_1 e T_2 , apresentou maior correlação para a perda de cocção, de teor de gordura e de umidade.

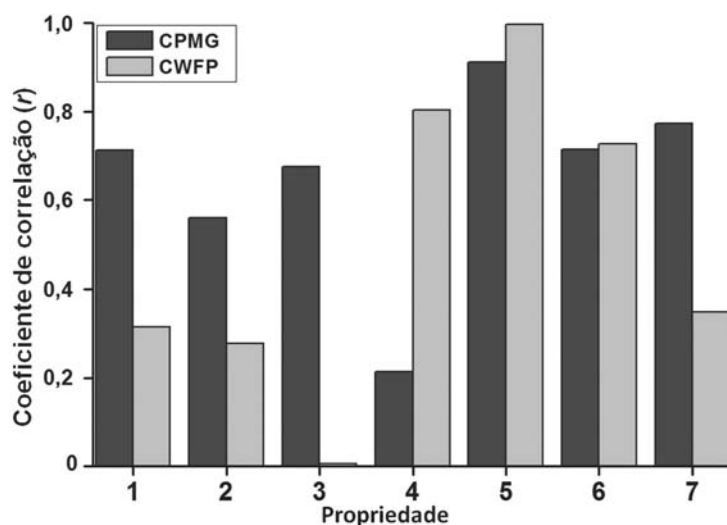


Figura 3. Gráfico de barras com os valores do coeficiente de correlação previsto por RMN (CPMG [barra escura] e CWFP [barra clara]) para o sabor (1), suculência (2), maciez (3), perda de água por cocção (4), teor de gordura (5), umidade (6) e maciez instrumental (7) da carne bovina.

A RMN em baixo campo também tem sido usada para medir a qualidade interna de frutas frescas (PEREIRA et al., 2013b). Na Figura 4 está o gráfico de correlação entre o teor de sólidos solúveis totais (SST-brix) em ameixas frescas, medidos por refratometria e o valor de SST, medido para mesmas frutas intactas, por RMN, com a sequência CPMG. Nesta figura, pode-se ver que há uma correlação inversa entre os valores de T_2 e o teor de SST em ameixas.

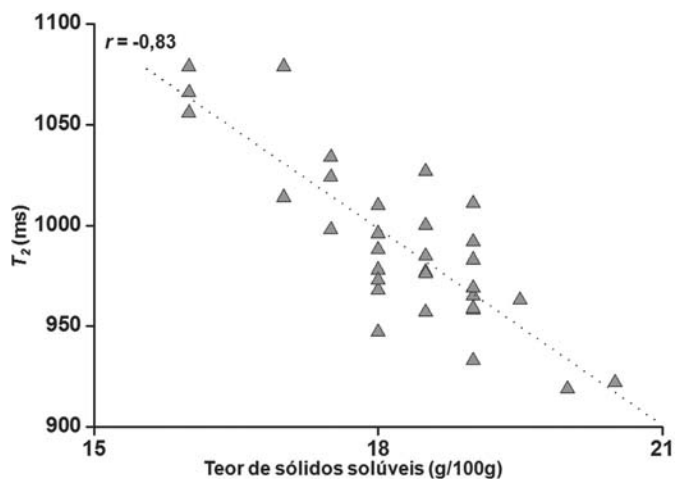


Figura 4. Gráfico de correlação entre o teor de sólidos solúveis totais (SST) em ameixas e o previsto por RMN, com a sequência CPMG.

Espectroscopia de RMN em alta resolução

a) Amostras em solução. Como descrito anteriormente, a RMN em alta resolução pode ser subdividida em RMN em alta resolução para líquidos e em alta resolução para amostras sólidas. Essa separação é necessária, pois as técnicas usadas em cada tipo de amostra e os parâmetros espectrais são bem diferentes. No caso de amostras líquidas ou em solução, os experimentos de RMN são obtidos com apenas um pulso de excitação, pois os tempos de relaxação T_1 e T_2 estão na ordem de alguns segundos, o que equivale a uma largura de linha de alguns Hz. Isso porque as moléculas estão em movimentos de alta velocidade, o que elimina as interações anisotrópicas do deslocamento químico e as interações dipolares e quadrupolares, que são observadas nas amostras sólidas. As principais aplicações da RMN em alta resolução na agricultura são utilizadas na determinação da estrutura de moléculas bioativas, proteínas, carboidratos e lipídeos, na análise da composição química e degradação de alimentos e agroquímicos, estudos *in vivo* do metabolismo animal, vegetal e de microrganismos, entre muitas outras aplicações. Forato et al. (2000) usaram a RMN em solução para analisar os ácidos graxos livres presentes em amostras de corpos proteicos de milho e concluíram que eram endógenos e não produtos de copurificação. Em 2004, Forato et al. (2004) utilizando a RMN de ^{13}C em solução, analisaram as interações das zeínas, prolaminas do milho com o ácido oleico e concluíram que tais interações podem ser eletrostáticas, via carboxila ionizada do ácido oleico com resíduos de arginina da proteína, bem como hidrofóbicas, pelas cadeias laterais dos resíduos de aminoácidos apolares presentes na proteína com a cadeia carbônica do lipídeo. Colzato et al. (2011) utilizaram a RMN de ^1H em solução para avaliar a oxidação de nozes macadâmia revestidas com filmes a base de zeínas.

b) Amostras sólidas. No caso de amostras sólidas, amorfas ou multicristalinas, as interações dipolares, quadrupolares e de anisotropia do deslocamento químico estão presentes e cada linha espectral pode ter largura de até alguns megaHertz (MHz). No caso de núcleos com spin $\frac{1}{2}$ como o ^{13}C , ^{31}P e ^{29}Si (que não tem interação quadrupolar), os espectros de RMN em alta resolução são obtidos com a amostra girando em alta rotação, em torno do ângulo de $54,73^\circ$ (conhecido como ângulo mágico), em relação à direção do campo magnético externo. O giro da amostra nesse ângulo minimiza ou elimina as interações anisotrópicas, o que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas, com largura de linha de até algumas dezenas de Hz. Outro problema das amostras sólidas é que o T_1 de ^{13}C , ^{31}P etc. são muito longos e por isso, a aquisição dos espectros desses núcleos são muito demoradas. Para eliminar esse problema, foi desenvolvido o método de polarização

cruzada (CP) que faz a transferência de polarização do hidrogênio, que tem T_1 curto, para o isótopo que se deseja observar, com T_1 longo. Além disso, a polarização cruzada aumenta o sinal dos núcleos que se se deseja observar pela razão entre o γ do ^1H e γ do isótopo analisado. Para o ^{13}C , essa razão é 4, que corresponde a um aumento de 4 vezes na intensidade de sinal. Ou seja, a técnica de CP permite a redução do tempo de análise em dezenas de vezes se comparado à técnica pulsada convencional. Entretanto, a técnica de CP fará a polarização do núcleo de interesse ocorrer em maior intensidade quanto maior for o número de átomos de hidrogênio que estiverem ligados diretamente ao núcleo de interesse e nas adjacências da cadeia.

Desta forma, sinais de carbono presentes em estruturas alifáticas não substituídas tenderão a ser mais intensos que aqueles contidos em anéis aromáticos. Assim, um espectro de CPMAS de uma amostra não pode ser considerado de maneira quantitativa por si só, mas sim comparativamente a outros espectros, sendo comparáveis a mudanças nas intensidades de sinais em função de alguma outra variável. Como exemplo, no caso de estudos de matéria orgânica de solos (MOS), podemos citar como variáveis de interesse o manejo, a fertilidade, a textura, a profundidade, o tipo de cultura, entre outros (ABREU-JR et al., 2009). Assim, a técnica usada em RMN de ^{13}C , ^{31}P e ^{29}Si em estado sólido é denominada CPMAS, pois envolve ou uso da CP, na rotação no ângulo mágico (MAS). As aplicações em agropecuária envolvem análises de materiais sólidos de alimentos, fibras, matéria orgânica de solos, componentes inorgânicos, entre outros. O uso da CPMAS do ^{13}C tem sido muito comum na determinação das características da matéria orgânica do solo sob diversos manejos e situações ambientais. É uma técnica que permite a observação de diferenças estruturais pela integração de diferentes partes do espectro, que representam diferentes funções químicas orgânicas, conforme proposto por Skjemstad et al. (1998) e apresentado na Figura 5.

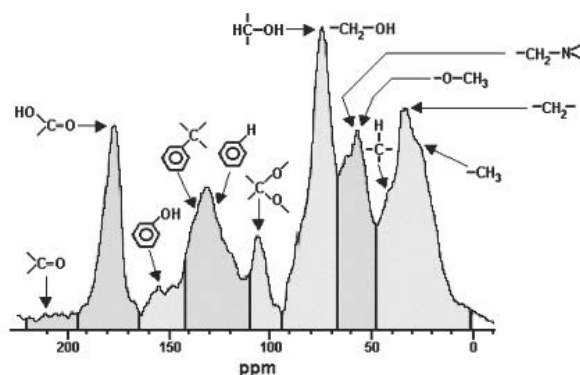


Figura 5. Espectro de RMN de ^{13}C em estado sólido utilizando a técnica CPMAS de uma amostra de ácido húmico e o assinalamento dos sinais a grupos funcionais.

Fonte: Skjemstad et al., 1998.

Amostras de solo podem ser diretamente analisadas em casos nos quais há quantidades relativamente elevadas de carbono, bem como baixos teores de íons ferromagnéticos, como Fe^{3+} , por exemplo, que distorcem o campo magnético ao qual a amostra está submetida durante a análise. Segnini et al. (2013a) observaram diferenças estruturais relativas à matéria orgânica (MO) (Figura 6) presente em solos inundados de forma permanente ou periódica, conhecidos como Bofedales, encontrados na região dos Andes peruanos. Buscava-se conhecer a estabilidade da MO, frente às mudanças climáticas e à capacidade de sequestro de carbono destas áreas.

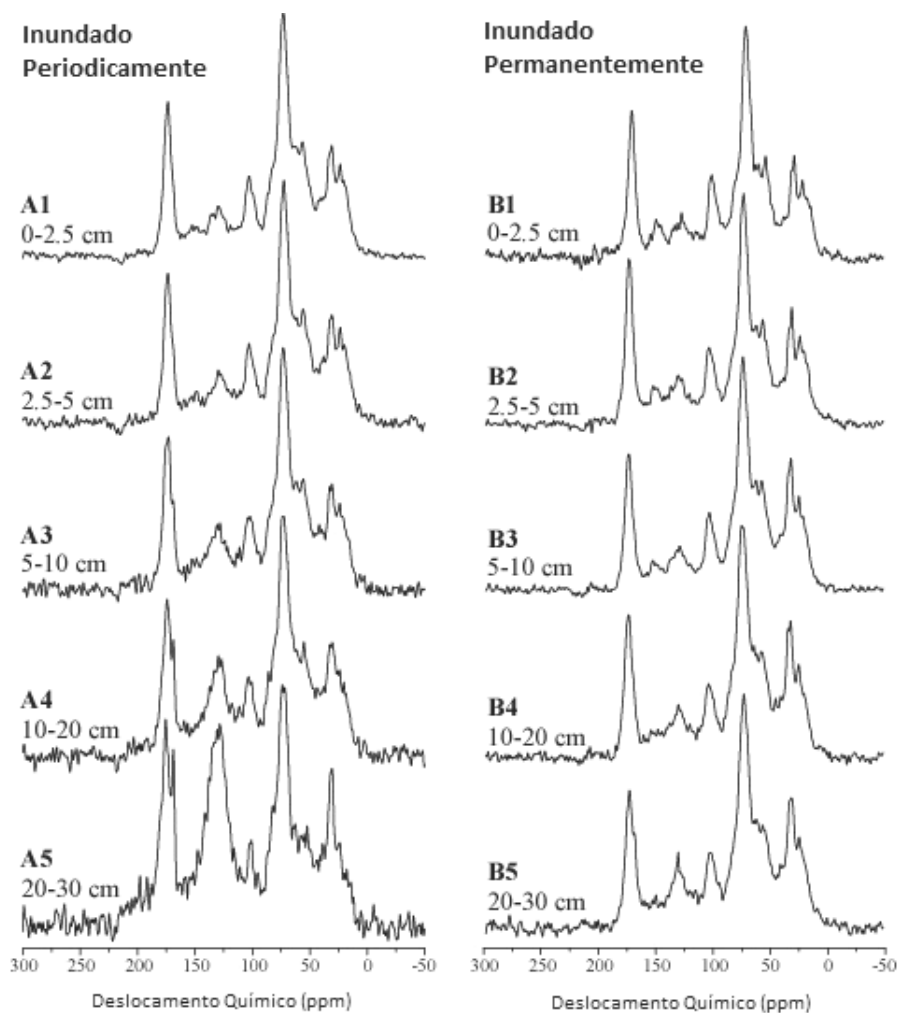


Figura 6. Espectros de RMN do isótopo carbono-13 (^{13}C VA-CPMAS) para amostras de solo (turfa andina conhecida como Bofedales) inundado de maneira periódica (A) ou permanente (B). Os índices 1 a 5 apresentados nos espectros relacionam-se às diferentes profundidades das amostras. Adaptado de Segnini et al. (2013a).

Os espectros de RMN apresentados na Figura 6 mostram uma tendência de aumento da quantidade de grupos funcionais com características de aromaticidade (anéis aromáticos e fenóis) representados nas regiões espectrais entre 110 ppm e 160 ppm, principalmente em solos inundados de maneira periódica. Isso ocorre devido à atividade microbiana sobre a biomassa presente, que possui a tendência de consumir estruturas alifáticas, concentrando proporcionalmente as partes mais aromáticas das cadeias. Este efeito não é tão evidente nas amostras retiradas da região permanentemente inundada, pois a baixa quantidade de oxigênio nestes locais propicia o desenvolvimento de microrganismos anaeróbios, que apresentam uma atividade menor, transformando de maneira menos acentuada a matéria orgânica do solo. Nota-se, também, uma proporção bastante alta de grupos funcionais oriundos de polissacarídeos, como a celulose (60-110 ppm), bem como de estruturas de carbono alifático, presentes principalmente em resíduos de óleos, ceras e gorduras (0-45 ppm), remanescentes do material vegetal original. Geralmente, as amostras de solo brasileiro tendem a possuir pequena quantidade de MO e grande quantidade de Fe^{3+} , o que, na prática, inviabiliza análises sem preparo prévio. Nesses casos, é feita a extração dos ácidos húmicos, que representam a fração mais humificada da matéria orgânica do solo (MARTIN-NETO et al., 2009; SEGNINI et al., 2013b). A extração segue um protocolo estabelecido pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), que se baseia na solubilidade da matéria orgânica em meios ácido e alcalino (SWIFT, 1985). A Figura 7 apresenta um espectro de RMN de uma amostra de AH extraída do solo. Nesse caso, observa-se um sinal intenso, proporcionado por estruturas aromáticas e fenóis (110-160 ppm), característico de material em maior estado de humificação (PRIMO, 2012).

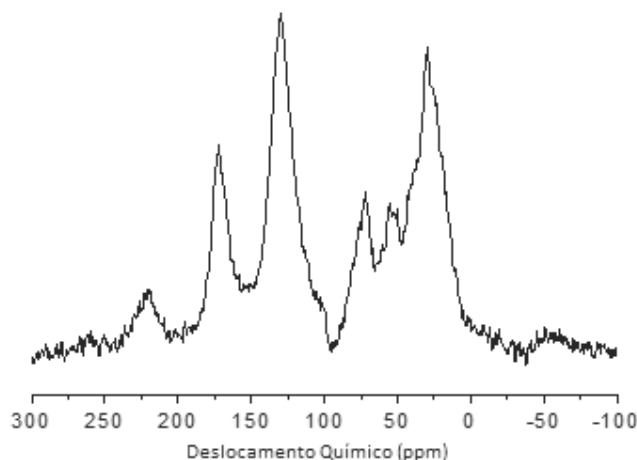


Figura 7. Espectro de RMN de amostra de ácido húmico extraído de solo tropical. Adaptado de Primo (2012).

Outro exemplo é o acompanhamento do processo de humificação da MO em uma leira de compostagem. A compostagem é um processo exotérmico aeróbio pelo qual resíduos orgânicos de diferentes origens são transformados em materiais relativamente estáveis. Os principais produtos do processo são CO_2 , água e matéria orgânica estabilizada, composta principalmente por ácidos húmicos recém-produzidos (LÓPEZ et al., 2002). A formação dessas substâncias está ligada ao grau de humificação do composto. Durante um processo de compostagem, por exemplo, estruturas orgânicas mais lábeis são degradadas, enquanto estruturas mais recalcitrantes tendem a ser preservadas. Como exemplo, são mostrados, na Figura 8, espectros de amostras de ácidos húmicos extraídos de um composto agrícola em diferentes estágios de maturação (FIALHO et al., 2010).

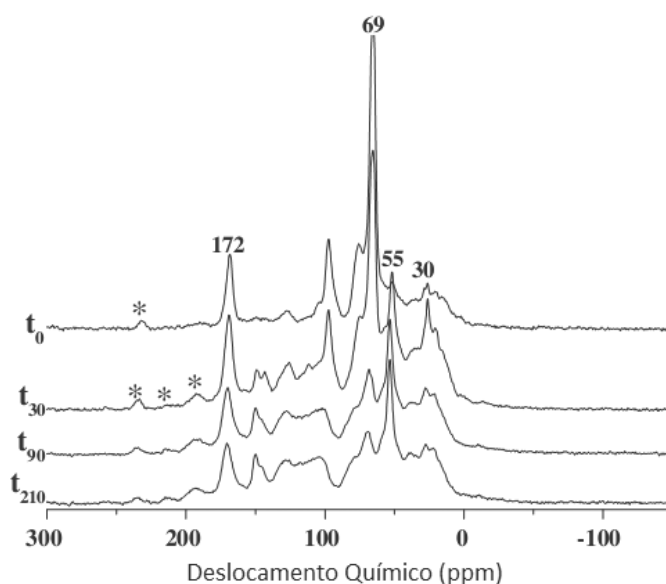


Figura 8. Espectros de RMN ^{13}C (VA-CPMAS) de ácidos húmicos extraídos de composto orgânico em diferentes tempos de compostagem. t_0 – Mistura inicial (bagaço de laranja + poda de jardinagem); t_{30} – 30 dias de compostagem; t_{90} – 90 dias de compostagem e t_{210} – 210 dias de compostagem. Extraído de Fialho et al., 2010.

Pelo espectro, observa-se que inicialmente (t_0) existe a predominância do sinal em 69 ppm, correspondente à presença de pectina existente no bagaço de laranja. A pectina é facilmente degradada, sendo que esse sinal diminui bastante no ácido húmico extraído após 30 dias de compostagem e praticamente some após 210 dias. O sinal em 172 ppm é característico de ácidos carboxílicos, que estão presentes nos ácidos orgânicos no bagaço de laranja e que continuam presentes após o processo de compostagem, em

função do processo de síntese microbiana. Com 30 dias de compostagem, sinais entre 0-45 ppm (C-H de estruturas alifáticas) e 60-110 ppm (C-O de polisacarídeos e açúcares) tornam-se mais proeminentes. Ao passar de 210 dias, as estruturas aromáticas e fenólicas (110-160 ppm) tornam-se mais evidentes, mostrando uma maior maturação do ácido húmico extraído. Desta forma, fica evidente como se dá o uso de RMN na caracterização dos produtos de uma degradação microbiana, sendo uma ferramenta muito útil do ponto de vista da caracterização estrutural de substâncias orgânicas de interesse agrônomo/ambiental.

Tomografia por RMN (TORMN)

A tomografia por RMN (TORMN), conhecida na área médica como Ressonância Magnética (RM), é usada para fazer uma imagem da distribuição espacial de uma substância química dentro de um objeto. A maioria das imagens por RM são usadas para fazer um mapa da distribuição da água e ou da gordura usando o isótopo ^1H . Esse tipo de imagem gera um contraste, conhecido como densidade de prótons (PD) e é usado para determinar a distribuição da água e/ou da gordura desde alimentos (Figuras 7 e 8) até seres humanos. Além desse tipo de contraste, a TORMN pode gerar imagens com contraste baseados nos tempos de relaxação T_1 e T_2 , fluxo, difusão molecular, entre outros tipos de contraste.

Os contrastes por T_1 e T_2 são os mais comuns e são usados para diferenciar a água da gordura e a água em diferentes ambientes físicos e químicos, o que ocorre em tecidos e órgãos normais e alterados. Por exemplo, pode-se observar, com esses tipos de contraste, o efeito de injúrias mecânicas, por baixa temperatura em frutas. A água, na área que sofreu a injúria, está em um ambiente físico-químico diferente da água que está no tecido intacto. Na imagem, essa diferença de ambiente se reflete no tempo de relaxação, que permite que se identifique facilmente a região com a injúria.

As imagens da Figura 9 mostram uma manga infestada com mosca da fruta (BISCEGLI et al., 2000). Na parte (A) está uma imagem com contraste por T_1 e na parte (B) a imagem da mesma manga, mas com contraste por T_2 . Nessas imagens, as regiões mais claras, no lado esquerdo da manga, refletem as regiões em que os tecidos estão muito danificados e a polpa está bem gelatinosa. Os pontos escuros nessas regiões são os furos causados pelas larvas. Apesar da maioria dos danos serem observados em ambas as imagens, o efeito é mais marcante no caso da imagem contrastada por T_1 (Figura 9a).

Na Figura 10 está uma imagem por TORMN de um contrafilé bovino. A imagem tem contraste por T_1 e as partes claras são as regiões ricas em gordura, enquanto as partes cinzas são o tecido muscular ou a carne.

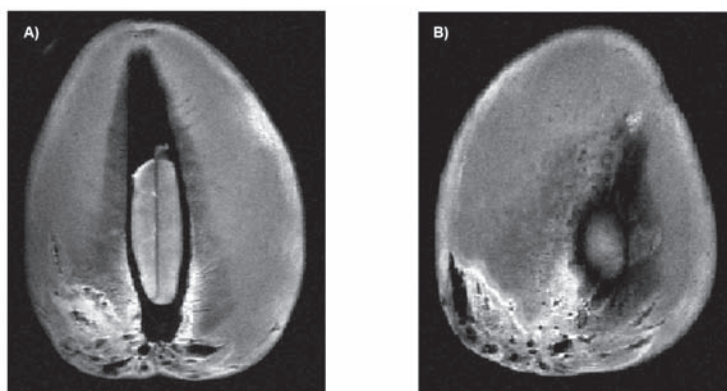


Figura 9. Imagens por TORMN de uma manga infestada com larvas da mosca da fruta. A imagem (A) foi obtida com contraste de T_1 , usando tempo de repetição de 6 s e tempo de eco de 0,06 s. A imagem (B) foi obtida com contraste por T_2 , com tempo de repetição de 0,5 s e tempo de eco de 0,015 s.

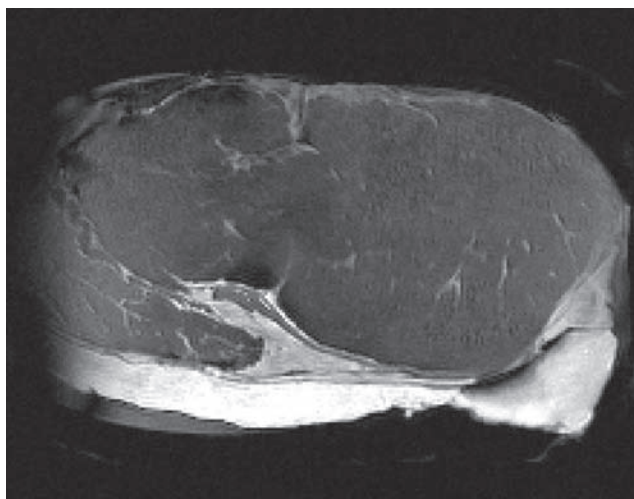


Figura 10. Imagem por TORMN de um contrafilé bovino, com contraste por T_1 .

Aplicações da espectroscopia de RPE na agropecuária

As aplicações da RPE na agropecuária ocorrem nos estudos de alimentos, nos sistemas biológicos e, principalmente, no estudo da matéria orgânica (MO) e de substâncias húmicas (SH) de solos e aquáticas. Assim, as

aplicações da RPE discutidas serão relativas aos estudos com MO e SH, analisando os sinais de radicais livres e dos íons paramagnéticos.

Determinação da humificação da MO por RPE

O sinal do radical livre orgânico medido por RPE pode ser usado para estimar várias propriedades da MO e de SHs, como o grau de humificação, os sítios de ligação de metais, a interação com pesticidas e substâncias apolares, entre outras aplicações. Esse método para determinar a humificação se baseia no fato que quanto maior a humificação da MO ou das SHs, maior será a presença de grupos funcionais com alta capacidade de estabilização de radicais livres, como grupos aromáticos policondensados, grupos fenólicos, entre outros. Por meio dessa técnica podem ser analisados espectros do radical livre orgânico em amostras de ácidos húmicos (AH) extraídos de solos de sistemas de plantio direto e convencional. Os resultados indicam menor humificação dos AH sob plantio direto. Assim, em ambiente menos oxidativo no solo em plantio direto, promove diminuição da humificação da matéria orgânica, em comparação aos solos manejados sob preparo convencional. Os sinais de radicais livres também têm sido utilizados para estudos básicos, como caracterizar a localização desses radicais em solos e em SHs. Na Figura 11 estão os espectros de RPE com os sinais dos radicais livres de amostras de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), AH, humina (HU) e ácido fúlvico (AF). Como a forma do sinal e o valor do $g = 2,004$ são similares para todas as amostras, pode-se concluir que se trata de um mesmo radical livre, nesse caso um radical livre orgânico.

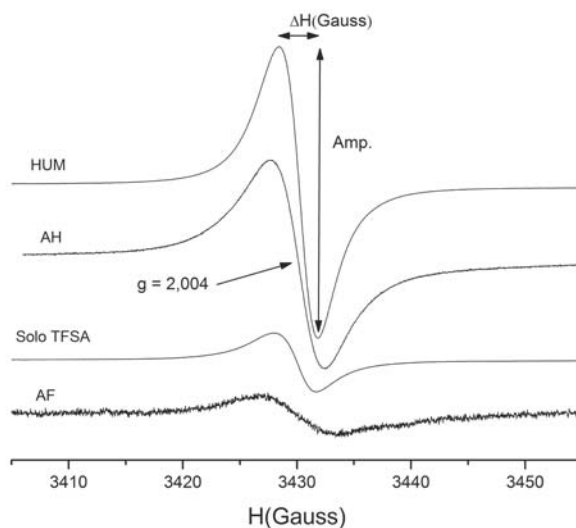


Figura 11. Espectros de RPE do radical livre orgânico nas frações AH, AF e HU como também no solo TFSA. Largura de linha (ΔH) e amplitude (Amp.). Adaptado de Saab e Martin-Neto (2004).

Os espectros de RPE também foram usados para estudar o comportamento do radical livre orgânico em função do tamanho de partículas dos solos e da temperatura (Figura 12). Observou-se que o conteúdo de radicais livres cresce em todas as frações até a temperatura de 200 °C. Isto pode ser explicado pelo fato que a fração alifática da MO é decomposta, primeiramente, aumentando a concentração relativa da fração aromática e, com isso, aumentando a quantidade de radicais livres, além da perda de água presente nas amostras. A partir de 400 °C há uma diminuição no conteúdo de radicais livres em todas as frações, sendo que a fração > 53 μm é a menor de todas as frações. Para a fração 0-2 μm o desaparecimento completo ocorre a partir de 600 °C, na fração 2-20 μm e 20-53 μm ainda permanece um conteúdo residual de radicais livres. Esse resultado pode ser explicado pelo fato que nas frações 2-20 μm e 20-53 μm a MO humificada pode estar mais recalcitrante ou ligada mais firmemente aos minerais (provavelmente agregados de argilas), desta forma a MO fica protegida pelas frações.

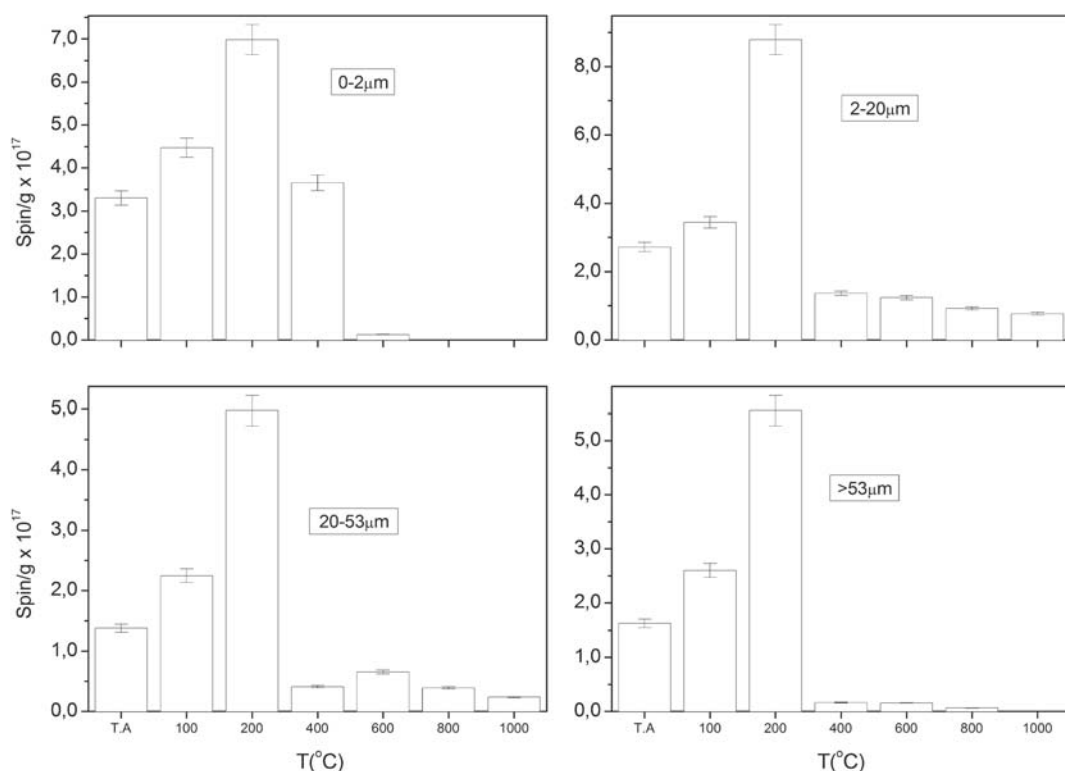


Figura 12. Quantidade de radicais livres orgânicos em função da temperatura (T.A. é a temperatura ambiente, 28 °C) nas frações físicas de gleissolo. Mostra-se a barra de erro das medidas. Adaptado de Saab e Martin-Neto (2003).

Estudos com marcadores hidrofóbicos foram realizados através da técnica de RPE para identificar e caracterizar regiões hidrofóbicas nas moléculas de AH e nos solos. Os estudos com RPE também foram usados para caracterizar a sorção dos herbicidas imazaquim e atrazina em solo e AH. Os resultados indicaram que os herbicidas podem estar interagindo com os AHs por ligações de hidrogênio e/ou transferência de prótons, troca catiônica e, principalmente, interações hidrofóbicas.

Caracterização dos íons paramagnéticos na MOS e SH

Espectros de RPE de AF e AH possuem uma característica comum: normalmente apresentam sinal de radicais livres em $g = 2,00$. Uma segunda característica é a linha assimétrica que surge em $g = 4,2 - 4,3$, que é geralmente atribuída ao íon Fe^{3+} (alto spin) ligado ao AF e ao AH em sítio tetraédrico ou octaédrico em um campo cristalino de simetria cúbica (MARTIN-NETO et al., 1991; SAAB; MARTIN-NETO, 2008; SENESI, 1990a). A considerável resistência dessa forma de ferro em se reduzir ou realizar reações de troca, sugere que o Fe^{3+} é fortemente ligado e protegido, formando complexos de esfera interna de AF e AH. Uma linha com sinal bastante alargado aparece em $g \approx 2$, também comum nos espectros de AF e AH, e provavelmente consiste em um envelope de várias ressonâncias devido à interação spin-spin entre vários íons paramagnéticos absorvendo nessa região. Em alguns espectros de AF aparecem sinais em $g = 9 - 10$, que provavelmente surgem do Fe^{3+} em sítios de simetria rômbrica (SAAB, 1999).

Sinal de RPE devido ao íon Cu^{2+} também é característico nas amostras de AH e AF. Os espectros geralmente correspondem em duas componentes, g_{\parallel} e g_{\perp} , que surgem do eixo principal de simetria do íon Cu^{2+} ($l=3/2$) paralelo ou perpendicular, respectivamente, ao campo magnético (GONZÁLES PÉREZ et al., 2004; MARTIN-NETO et al., 1991). Parâmetros de RPE determinados dos espectros sugerem uma contribuição de ligação covalente e são consistentes com sítios de Cu^{2+} em AF ligado somente com grupos funcionais que contêm oxigênio (carboxílicos, hidroxílicos, fenólicos, carbonilas e moléculas de água), ou por oxigênio e nitrogênio ligado ao AF (SENESE, 1990a, 1990b). Resultados obtidos por SAAB (1999) e SAAB e MARTIN-NETO (2008) estudando gleissolos do Rio de Janeiro identificaram em amostras de AH que apresentaram sinal de Fe^{3+} em $g = 4,3$, como mostra a Figura 13. Esse sinal é devido ao Fe^{3+} com spin alto, $5/2$, ligado a grupos funcionais do AH em um sítio tetraédrico ou octaédrico (MARTIN-NETO et al., 1991). O sinal de VO^{2+} foi observado em todas as amostras com oito linhas hiperfinas, spin nuclear $l=7/2$ (SENESE et al., 1990a). Os sinais VO^{2+} com simetria axial com 8 linhas paralelas e 8 perpendiculares ao campo magnético são encontrados em AH de solos devido

à capacidade da substância húmica de reduzir o íon (VO_3^-), o que é a forma mais estável do vanádio sob condições típicas do solo para o íon vanadilo (VO^{2+}). No solo TFSA, os sinais de Fe^{3+} foram observados em $g = 9$, $g = 5$, $g = 4,3$, $g = 3,3$ e $g = 2$. Os sinais em $g = 9$ e $g = 4,3$ são devidos ao íon Fe^{3+} em simetria rômbrica; os valores em $g = 5$ e $g = 3,3$ são devidos ao íon Fe^{3+} em mais alta simetria (GOODMAN; HALL, 1994). Os sinais em $g = 5$ e $g = 3,3$ no solo intacto e HU são devidos ao material mineral e não aparecem no AH e AF. O sinal em $g = 2$ é provavelmente devido ao íon Fe^{3+} na forma de óxido, que está na superfície do mineral ou da MO (GOODMAN; HALL, 1994).

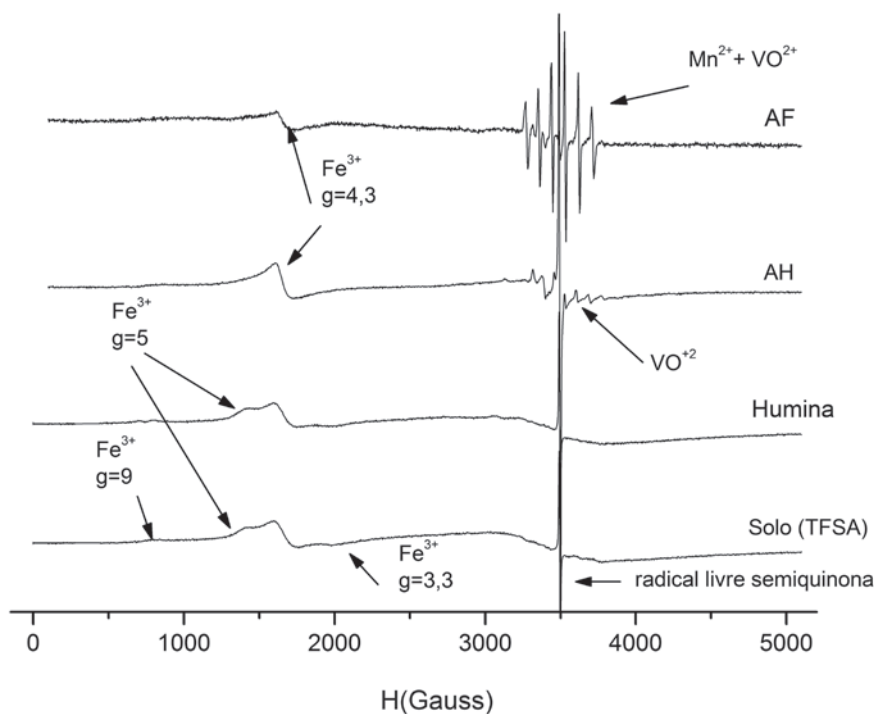


Figura 13. Espectros de RPE de gleissolo TFSA e das suas respectivas frações: AH, AF e HU. Os sinais estão nas mesmas condições experimentais, com frequência de micro-ondas de 9,7 GHz. Adaptado de Saab (1999) e Saab e Martin-Neto (2008).

Na HU foi observado um sinal semelhante ao do solo intacto, com sinais de Fe^{3+} aparecendo em todas as amostras e confirmando, assim, a maior porcentagem da fração HU no solo. No AF observa-se a presença dos sinais de Mn^{2+} e do VO^{2+} , como mostra a Figura 14, em que o Mn^{2+} possui spin nuclear (I) igual a $5/2$, e, portanto, 6 linhas hiperfinas com $g = 2,005$ e espaçamento hiperfino de $A = 87$ G, enquanto o VO^{2+} possui $I = 7/2$, isto é, 8 linhas com $g = 1,98$, sendo que possui simetria axial com componentes paralelos e perpendiculares ao campo magnético (SAAB, 1999; SENESI, 1990a).

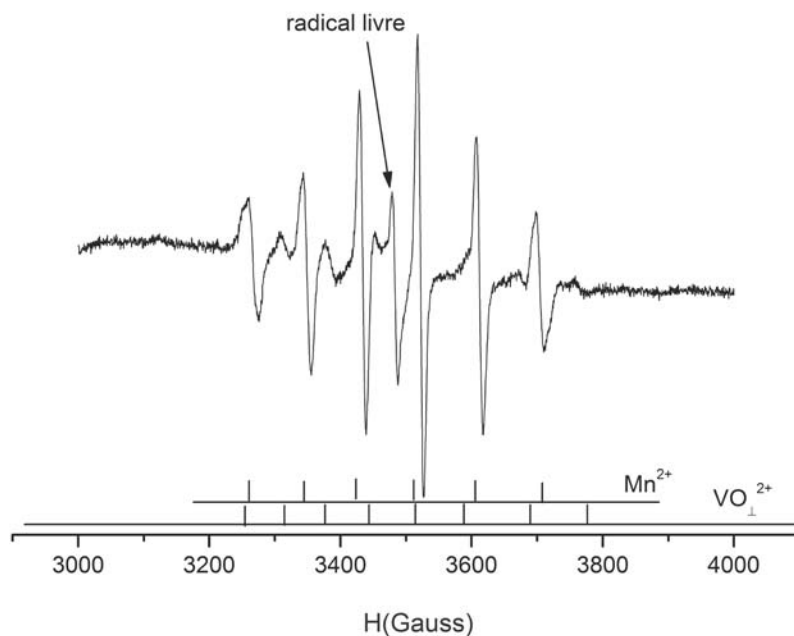


Figura 14. Espectro de RPE do AF evidenciando sobreposição de linhas Mn^{2+} e VO_{\perp}^{2+} (sítios perpendiculares ao campo magnético). Frequência de micro-ondas de 9,79 GHz. Adaptado de Saab (1999).

Considerações finais

Como demonstrado acima, tanto as espectroscopias de RMN, quanto as de EPR e também as de TORMN têm um enorme campo de aplicação no agronegócio, indo desde análises laboratoriais, para determinar a estrutura, dinâmica ou função de uma substância química até aplicações para resolver problemas no campo e no setor agroindustrial. Na aplicação no campo as espectroscopias de RMN e EPR tem demonstrado seu enorme potencial para estudo da matéria orgânica de solos, dos processos de humificação e compostagem, entre outras aplicações. No setor agroindustrial, a RMN vem se tornando uma ferramenta que poderá agregar valor tanto aos produtos *in natura* quanto processados. As aplicações envolvem análise não invasiva da qualidade de frutas, carnes e produtos industrializados e embalados como maioneses, molhos de salada, de mostarda, entre outros. Espera-se que em um futuro próximo as aplicações de técnicas de ressonância magnética tenham ainda mais aplicações no agronegócio, principalmente pela redução do custo dos aparelhos, maior portabilidade e maior sensibilidade.

Referências

- ABREU-JR, C. H.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; SIMOES, M. L.; DA SILVA, W. T. L. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (Org.). **Química e Mineralogia do Solo**. v. 2. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 529-685.
- BISCEGLI, C. I.; FRANCO, R. W. A.; TANNUS, A.; COLNAGO, L. A. Use of magnetic resonance imaging and spectroscopy in tropical fruits: Challenges and opportunities. In: CRUVINEL, P. E.; COLNAGO, L. A. (Ed.). **Advances in agricultural tomography**. São Carlos: Embrapa, 2000. cap. 10.
- COLNAGO, L. A.; ANDRADE, F. D.; SOUZA, A. A.; AZEREDO, R. B. V.; LIMA, A. A.; CERIONI, L. M.; OSÁN, T. M.; PUSIOL, D. J. Why is Inline NMR Rarely Used as Industrial Sensor? Challenges and Opportunities. **Chemical and Engineering Technology**, [S. l.], v. 37, n. 2, p. 191-203, 2014.
- COLZATO, M.; SCRAMIN, J. A.; FORATO, L. A.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. G. ¹H NMR investigation of oil oxidation in macadamia nuts coated with zein-based films. **Journal of Food Processing and Preservation**, [S. l.], v. 35, n. 6, p. 790-796, 2011.
- CZOCH, R.; FRANCIK, A. **Instrumental effects in homodyne electron paramagnetic resonance spectrometers**. Nova York: John Wiley & Sons, 1989.
- FIALHO, L. L.; DA SILVA, W. T. L.; MILORI, D. M. B. P.; SIMOES, M. L.; MARTIN-NETO, L. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 101, p. 1927-1934, 2010.
- FORATO, L. A.; COLNAGO, L. A.; GARRATT, R. C.; LOPES-FILHO, M. A. Identification of Free Fatty Acids in Maize Protein Bodies and Purified Zeins by ¹³C and ¹H Nuclear Magnetic Resonance. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v. 1453, n. 1, p. 106-114, 2000.
- FORATO, L. A.; DORIGUETTO, A. C.; FISCHER, H.; MASCARENHAS, Y. P.; CRAIEVICH, A. F.; COLNAGO, L. A. Conformation of the Z19 Prolamin by FTIR, NMR, and SAXS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, n. 8, p. 2382-2385, 2004.
- GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- GOODMAN, B. A.; HALL, P. L. Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. In: WILSON, M. J. **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. London: Chapman & Hall, 1994. 173 p.
- GONZALEZ-PEREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, B. P.; BAGNATO, V.; COLNAGO, L.; MELO, W.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, n. 3-4, p. 181-190, 2004.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

LÓPEZ, M. J.; ELORRIETA, M. A.; VARGAS-GARCIA, M. C.; SUAREZ-ESTRELLA, F.; MORENO, J. The effect of aeration on the biotransformation of lignocellulosic wastes by white-rot fungi. **Bioresource Technology**, [S. I.], v. 81, n. 2, p. 123-129, 2002.

MARTIN-NETO, L.; NASCIMENTO, O. R.; TALAMONI, J.; POPPI, N. R. EPR of micronutrients-humic substances complexes extracted from a brazilian soil. **Soil Science**, Philadelphia, v. 151, n. 5, p. 377, 1991.

MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; DA SILVA, W. T. L.; SIMOES, M. L. EPR, FTIR, Raman, UV-visible light absorption and fluorescence spectroscopies in studies of humic substances. In: SENESI, N.; XING, B.; HUANG, P. M. (Org.). **Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Organic Matter in Environmental Systems**. Hoboken, New Jersey: Wiley IUPAC Series, 2009. p. 651-728.

PEREIRA, F. M. V.; PFLANZER, S. B.; GOMIG, T.; GOMES, C. L.; FELÍCIO, P. E.; COLNAGO, L. A. Fast determination of beef quality parameters with time-domain nuclear magnetic resonance spectroscopy and chemometrics. **Talanta**, [S. I.], v. 108, p. 88-91, 2013a.

PEREIRA, F. M.; CARVALHO, A. S.; CABEÇA, L. F.; COLNAGO, L. A. Classification of intact fresh plums according to sweetness using time-domain nuclear magnetic resonance and chemometrics. **Microchemical Journal**, [S. I.], v. 108, p. 14-17, 2013b.

PRESTES, R.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E. H.; CARRILHO, E. A rapid and automated low resolution NMR method to analyze the oil quality in intact oilseeds. **Analytica Chimica Acta**, [S. I.], v. 596, n. 2, p. 325-329, 2007.

PRIMO, D. C. **Manejo da adubação orgânica para culturas oleaginosas e alimentícias na região semiárida**. 2012. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

SAAB, S. C. **Caracterização da matéria orgânica em gleissolos por espectroscopias de EPR, RMN, iIV e UV-Visível**. 1999. 111 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Use of the EPR technique to determine thermal stability of some humified organic substances found in soil organic-mineral fractions. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, 497-498, 2003.

_____. Studies of semiquinone free radicals by ESR in the whole soil, HA, FA and humin substances. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 15, n. 1, p. 34-37, 2004.

_____. Characterization by Electron Paramagnetic Resonance of Organic Matter in Whole Soil (Gleysoil) and Organic-Mineral Fractions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 413-417, 2008.

SEGNINI, A.; SOUZA, A. A.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; DA SILVA, W. T. L.; BONAGAMBA, T. J.; POSADAS, A.; QUIROZ, Z. Characterization of Peatland Soils from the High Andes through ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, [S. I.], v. 77, n. 2, p. 673-679, 2013a.

SEGNINI, A.; CARVALHO, J. L. N.; BOLONHEZI, D.; MILORI, D. M. B. P.; DA SILVA, W. T. L.; SIMOES, M. L.; CANTARELLA, H.; DE MARIA, I. C.; MARTIN-NETO, L. Carbon stock and humification index of organic matter affected by sugarcane straw and soil management. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 70, n. 5, p. 321-326, 2013b.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part I. The electron spin resonance approach. **Analytica Chimica Acta**, Campinas, v. 232, p. 51-75, 1990a.

_____. Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. In: **Advances in soil science**. v. 14. Nova York: Springer Verlag, 1990b. p. 77-130.

SKJEMSTAD, J. O.; JANIK, L. J.; TAYLOR, J. A. Non-Living soil organic matter: what do we know about it? **Australian Journal of Experimental Agriculture**, Clayton, v. 38, n. 7, p. 667-680, 1998.

SWIFT, R. S. Fractionation of soil humic substances. In: AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MacCARTHY, P. (Eds.). **Humic substances in soil, sediment and water: Geochemistry, isolation and characterization**. Nova York: Wiley & Sons, 1985. p. 387-408.

Capítulo 5

Perspectivas da instrumentação para análise e desenvolvimento de novos materiais aplicados ao agronegócio

Caue Ribeiro, Odílio Benedito Garrido Assis, Douglas de Britto, José Manoel Marconcini, Maria Alice Martins, Marcos David Ferreira, Poliana Cristina Spricigo, Daniel Souza Correa, Elaine Cristina Paris, Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Introdução

O agronegócio moderno tem sido sustentado pelo avanço de diversas áreas do conhecimento, dos quais a “Ciência de Materiais” contribui decisivamente para seu sucesso. Materiais estão disseminados em todas as atividades humanas e, na agricultura, o desenvolvimento de um novo material define um salto tecnológico de grande importância. Temos como exemplos o desenvolvimento de ligas metálicas a partir de materiais ferrosos que permitiu a produção de ferramentas de corte, essenciais para atividades como colheita, manejo, revolvimento do solo ou a elaboração de novos compostos poliméricos, de aplicabilidade na área de embalagens e conservação pós-colheita, entre muitos outros exemplos passíveis de serem citados. Além desses, a caracterização e compreensão das propriedades de materiais de origem natural permitiu avanços tanto em sua produção quanto no aproveitamento tecnológico. O principal exemplo é a madeira, material essencial para inúmeras atividades agrícolas (ASHBY, 2000).

No entanto, o salto tecnológico proporcionado pelo desenvolvimento de novos materiais é um processo em contínua expansão, podendo destacar aqueles empregados em sensores, que abrem a possibilidade do monitoramento em tempo real da qualidade de produtos agrícolas e insumos; os materiais de base polimérica para emprego em embalagens inteligentes e ativas, que podem incorporar estratégias para redução da permeação de gases, redução da atividade bactericida ou indicações visuais das propriedades

do produto embalado; os materiais de origem natural que, se adequadamente estruturados, podem atingir parâmetros de qualidade suficientes para substituir materiais convencionais, como os polímeros de origem fóssil – incorporando a biodegradabilidade a estes produtos; temos ainda materiais capazes de estabelecer fortes interações com água ou moléculas funcionais, que possibilitam construir sistemas de liberação controlada de insumos, como fertilizantes, defensivos ou fármacos (CALLISTER JR, 2007; FERRANTE, 2002). Enfim, a grande quantidade de possíveis inovações que o agronegócio tem na ciência dos materiais justifica a ênfase de pesquisa nessa área.

Deve-se, no entanto, reconhecer que esses avanços somente foram possíveis pela base de instrumentação gerada, principalmente no que diz respeito à caracterização de materiais. As técnicas de caracterização, continuamente incorporadas à medida do desenvolvimento tecnológico, são, em geral, divididas em: caracterização estrutural, na qual se investiga aspectos intrínsecos da natureza do material, e caracterização funcional, na qual se busca definir uma determinada propriedade do material. No primeiro caso, técnicas microscópicas, espectroscópicas e de difração são essenciais para se compreender a estrutura eletrônica, as interações químicas e a organização estrutural do material. No segundo caso, técnicas de análise térmica e mecânica representam bem o enfoque da caracterização. Porém, note-se que muitas vezes a caracterização estrutural induz uma propriedade final e uma aplicação – como no caso das espectroscopias, que podem determinar uma propriedade de uso final, que é a cor –, enquanto a caracterização funcional frequentemente traduz aspectos estruturais, como na inferência das propriedades termodinâmicas por análises térmicas.

Assim, este capítulo exemplifica, por meio da experiência dos trabalhos de pesquisa da Embrapa Instrumentação nos últimos 30 anos, algumas das técnicas de caracterização essenciais para o desenvolvimento de novos materiais, correlacionando-as à importância de seus resultados para aplicações no agronegócio. Exemplos das tecnologias desenvolvidas e em desenvolvimento são também levantadas, demonstrando assim a grande potencialidade da área para o agronegócio como um todo.

Técnicas de caracterização: ferramentas para o desenvolvimento tecnológico

Difração de raios X

Os materiais cristalinos apresentam, no estado sólido, uma distribuição regular de átomos no espaço. Essa distribuição define a estrutura desses cristais, de acordo com o arranjo do grupo de átomos e as distâncias interatômicas segundo um padrão repetitivo no espaço. Quando é incidido um feixe de radiação com comprimento de onda similar às distâncias interatômicas no

cristal, ocorre o fenômeno da difração. Nesse contexto, se enquadra a radiação eletromagnética na região dos raios X, dando origem ao fenômeno denominado de difração de raios X (DRX), em que é empregada uma radiação monocromática para a análise estrutural dos cristais. A difração depende da interferência construtiva entre ondas que passam através da mesma região no espaço, de modo que ocorra uma soma entre suas amplitudes, resultando em um aumento da intensidade do sinal. Dessa maneira, em sólidos com regularidade de átomos no espaço, essas ondas se reforçam mutuamente, dando origem a feixes difratados que são característicos da estrutura da amostra. Esse comportamento fornece importantes informações sobre a estrutura e composição dos materiais que se tem interesse, por meio da técnica de DRX.

A técnica de DRX consiste em incidir um feixe de raios X com ângulo de incidência θ sobre o conjunto de planos cristalinos da amostra, cuja distância interplanar é d . O fenômeno de difração ocorre se for obedecida a relação denominada de Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Em que, n é ordem de difração sendo igual a um número inteiro positivo (1, 2, 3, 4...), λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância entre camadas adjacentes de átomos e θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos difratados.

Para um melhor entendimento da Lei de Bragg, pode-se consultar a Figura 1. Nela observa-se um conjunto de planos cristalográficos paralelos, de um cristal hipotético, separados por uma distância d . Se o feixe refletido e desviado apresenta um ângulo θ entre planos subsequentes, ocorre o fenômeno da difração. Quando a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá interferência construtiva e o sinal difratado será observado.

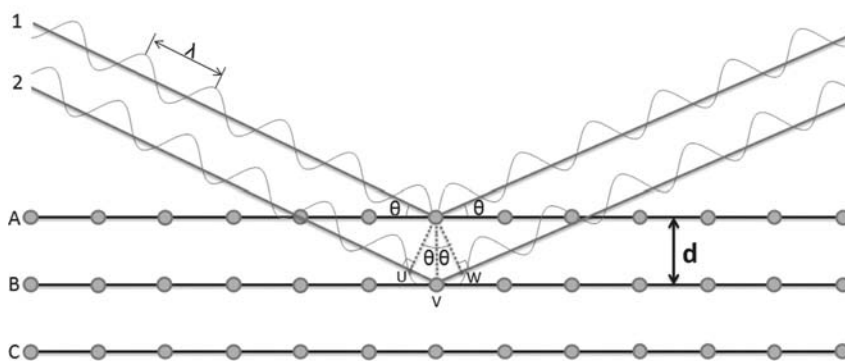


Figura 1. Representação esquemática do fenômeno da difração obedecendo a Lei de Bragg.

O método de difração de raios X é de grande importância na análise estrutural, pois fornece informações sobre a estrutura cristalina, parâmetros do retículo cristalino, tamanho dos cristalitos e orientação dos cristais, entre outros, e pode ser empregada para a caracterização de materiais em diferentes áreas que envolvem o agronegócio, tais como: ambiental, liberação controlada de fármacos e agroquímicos, biocombustíveis e análise de solos. Na área ambiental, em processos que envolvem a descontaminação de poluentes orgânicos em água pela aplicação da fotocatalise heterogênea, é imprescindível conhecer a estrutura correta dos fotocatalisadores estudados, uma vez que as propriedades do semicondutor que está sendo avaliado constituem função direta dessa estrutura. Essa situação pode ser exemplificada no trabalho realizado por Soares et al. (2011), em que foram avaliadas nanopartículas de TiO_2 dopadas com nitrogênio (N) pelo método de síntese dos precursores poliméricos modificado como fotocatalisadores ambientais. Por intermédio dos difratogramas de DRX, os autores observaram a formação predominante da fase TiO_2 anatásio (que é a de maior interesse para esse processo de catálise), sendo que não foi verificada nenhuma evidência do favorecimento de nitretos de titânio pelo processo de dopagem. Para a amostra pura e com porcentagens inferiores de N, verificou-se que há um favorecimento do polimorfo rutilo do TiO_2 . Porém, à medida que o teor de N foi aumentado, o polimorfo rutilo do TiO_2 foi inibido, indicando um favorecimento do polimorfo anatásio associado ao efeito dopagem.

Outra aplicação da DRX para a caracterização de nanopartículas de fotocatalisadores pode ser observada no trabalho de Lopes et al. (2014) para a avaliação de nanopartículas de Nb_2O_5 , sintetizado por intermédio do método hidrotermal. Os autores observaram que a evolução dos difratogramas das amostras em função da temperatura de tratamento hidrotérmico sugere a formação do Nb_2O_5 de interesse, e que o aumento da temperatura de síntese proporcionou um aumento da cristalinidade desse material. De acordo com os valores dos tamanhos dos cristalitos obtidos a partir dos difratogramas, verificou-se que a melhora da cristalização proporcionou um crescimento do tamanho médio dos cristalitos de aproximadamente 12,6 nm para 25,3 nm, quando a temperatura de hidrotermalização foi aumentada de 100 °C para 175 °C.

A DRX pode ser utilizada, também, como avaliação dos catalisadores empregados para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. Do Nascimento et al. (2012) avaliaram a conversão de óleo de milho a biodiesel, empregando diferentes nanopartículas de óxidos como catalisadores. Essas nanopartículas foram sintetizadas por via úmida, utilizando o método dos precursores poliméricos e, a fim de confirmar a formação de fases e, conseqüentemente, a pureza das nanopartículas obtidas, realizou-se a DRX desses materiais. Por intermédio dos difratogramas obtidos, os autores confirmaram

a presença de estruturas monofásicas para as nanopartículas de SnO₂ e ZnO. Para o TiO₂, verificou-se a presença predominante da estrutura anatásio e uma pequena presença do polimorfo rutilo. Para a fase perovskita CaTiO₃, foi possível verificar que houve uma pequena contaminação com CaCO₃, que resultou da reação direta com o ambiente. Entre todos estes materiais, o catalisador que apresentou melhor conversão a biodiesel foi o ZnO, com uma taxa de 89,5%.

Ainda na área de biocombustíveis, destacam-se os estudos envolvendo a produção de enzimas celulases, que são catalisadores para a produção de etanol lignocelulósico. Nesse contexto, Rodriguez-Zuniga et al. (2013) avaliaram a cristalinidade para a celulose proveniente de diferentes pré-tratamentos do bagaço de cana, empregado como substrato para a produção da enzima celulase sob fermentação no estado sólido. Para isso, os autores obtiveram índice de cristalinidade, a partir das áreas sob os picos dos difratogramas da fase cristalina e amorfa da celulose. Para todas as condições de pré-tratamento do bagaço de cana, houve um aumento na cristalinidade, variando de 58% do bagaço *in natura* até 73% para o tratamento mais severo em meio ácido/alcalino. Os autores atribuíram essas mudanças pela remoção dos teores de lignina e hemicelulose (fase amorfa) eliminados após o pré-tratamento. Uma vez que a cristalinidade influencia diretamente no acesso à celulose pelos agentes produtores de enzimas celulase, essa é uma informação de extrema importância para a aplicabilidade do trabalho.

Áreas de atuação na liberação lenta e ou controlada de fármacos e agroquímicos, também podem utilizar a difração e raios X como ferramenta para a avaliação dos materiais de interesse. Oliveira et al. (2013) obtiveram nanofibras de poli (ácido láctico), PLA, para a liberação controlada de progesterona em gado e avaliaram a cristalinidade do material, uma vez que essa informação apresenta forte influência na velocidade de liberação da substância ativa. Dessa maneira, a fim de caracterizar a cristalinidade das nanofibras de PLA, foram obtidos tamanhos de cristalito a partir dos difratogramas. Os autores verificaram por esses resultados que o aumento da concentração de progesterona proporcionou um aumento do tamanho de cristalito, ou seja, houve um favorecimento da cristalinidade das nanofibras de PLA.

A DRX também é uma técnica de destaque na liberação controlada de agroquímicos, cuja aplicação pode ser visualizada no trabalho de Bortolin et al. (2013) que avaliou a liberação lenta e controlada de ureia por intermédio do efeito sinérgico do nanocompósito hidrogel constituído por poliacrilamida/metilcelulose/montmorillonita cálcica. Os autores observaram pela análise de DRX de nanocompósitos hidrolisados que os picos característicos das argilas (materiais cristalinos) não aparecem na região de 2 θ de 3° a 10°. Esse fato foi um indicativo de que houve dispersão e esfoliação das lamelas

de argila na matriz de hidrogel. Essa informação é de grande utilidade para a aplicação desse nanocompósito, uma vez que uma distribuição homogênea da argila na matriz polimérica influencia diretamente na capacidade de adsorção da água e no tempo de adsorção/dessorção do fertilizante ureia, que foi o agroquímico de interesse nesse trabalho.

Uma ferramenta matemática adicional à difração de raios X é o refinamento pelo método de Rietveld, que foi proposto em 1969 pelo físico H. M. Rietveld (RIETVELD, 1969). O refinamento pelo método de Rietveld é baseado na convergência dos dados experimentais com os calculados, empregando o método dos mínimos quadrados. Por esse método, é possível realizar a determinação de estruturas e a quantificação de fases cristalinas, que no agronegócio podem ser empregadas em diversas áreas, tais como, na análise de solos. Um exemplo da aplicação do método de Rietveld pode ser observada no trabalho de Alves et al. (2008) que determinaram as porcentagens dos minérios gibbsita e caulinita por refinamento, empregando esse método. Neste trabalho, foram coletadas amostras de solos de diferentes cidades do estado de São Paulo, Brasil, e pela análise da determinação de fases pelos difratogramas obtidos foi possível observar a mistura das fases caulinita, gibbsita e dióxido de titânio. Os autores verificaram que os teores de gibbsita e caulinita determinados pelo método de Rietveld foram praticamente idênticos aos calculados por alocação, sugerindo uma possibilidade do emprego do método para quantificação mineralógica nos casos em que o método de alocação não possa ser empregado. Esse resultado apresenta informações importantes para o agronegócio, pois com a determinação das porcentagens de minérios que constituem a fração de argila dos Latossolos, pode-se aprimorar o seu potencial para o uso e manejo.

Dessa maneira, verifica-se que a DRX pode ser empregada em diferentes áreas do agronegócio, favorecendo a determinação de estruturas e fases cristalinas dos materiais, de modo a fornecer uma gama de informações por intermédio de uma técnica não destrutiva.

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A espectroscopia óptica UV-Vis refere-se ao estudo da absorção e interação da radiação eletromagnética com a matéria na região tipicamente entre 200 nm e 800 nm e permite fazer inferências sobre as transições eletrônicas das espécies absorvedoras. O espectro eletromagnético pode ser dividido nas regiões de raios gama, raios X, raios ultravioletas, luz visível, luz

infravermelho, micro-ondas e ondas de rádio. Observa-se que a região UV-Vis é uma pequena região do espectro da radiação eletromagnética, mas que pode fornecer informações de grande importância na área de caracterização de materiais (PAIVA et al., 2009).

Espectrofotômetros são equipamentos que medem as propriedades ópticas dos materiais na região UV-Vis. A Figura 2 mostra os principais componentes de um espectrofotômetro UV-Vis. Um feixe de luz na região UV-Vis produzido por uma fonte do tipo lâmpada de hidrogênio deutério ou halógena incide sobre uma grade de difração (ou prisma), a qual separa as componentes espectrais de acordo com o ângulo de incidência na grade. Esse feixe monocromático é dividido em dois feixes de mesma intensidade ao incidir sobre um divisor de feixes. Um dos feixes incide sobre a amostra referência (material de absorção conhecida) e o outro feixe incide sobre a amostra em estudo. Na sequência, ambos os feixes são focalizados por lentes sobre dois fotodetectores, que medem a intensidade de luz de maneira independente, e que podem, então, ser quantificadas e comparadas (HOLLAS, 2007).

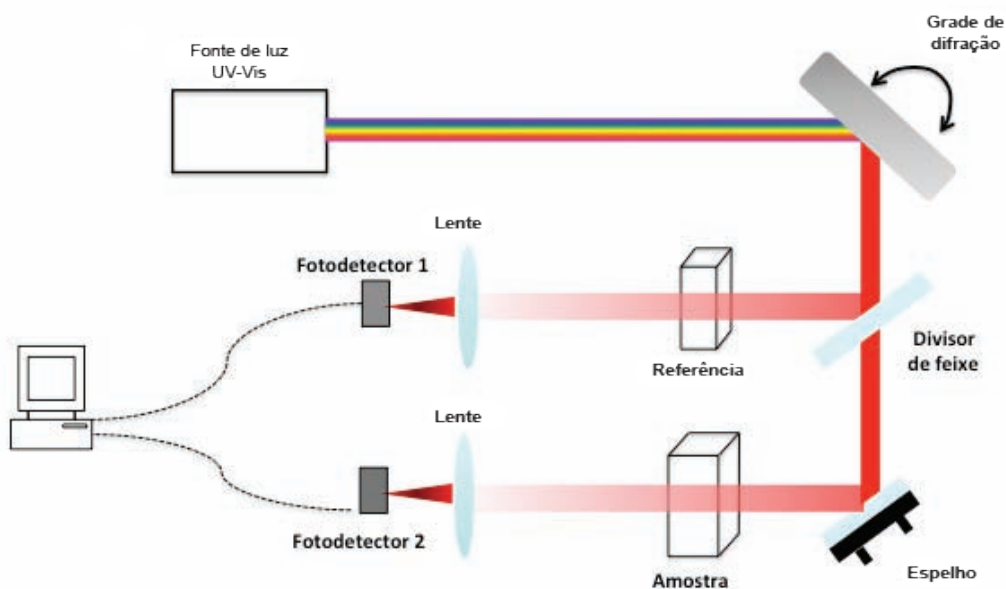


Figura 2. Diagrama representativo de um espectrofotômetro UV-Vis ilustrando seus principais componentes.

Matematicamente, pode-se relacionar a quantidade de luz absorvida por um meio material com suas propriedades através da lei de Beer-Lambert (ATKINS; DE PAULA, 2008). Considerando a Figura 3, na qual um feixe de luz de intensidade inicial I_0 atravessa uma amostra de comprimento L , e deixa a

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

sua superfície com uma intensidade atenuada I_s , já que parte é luz absorvida no processo.

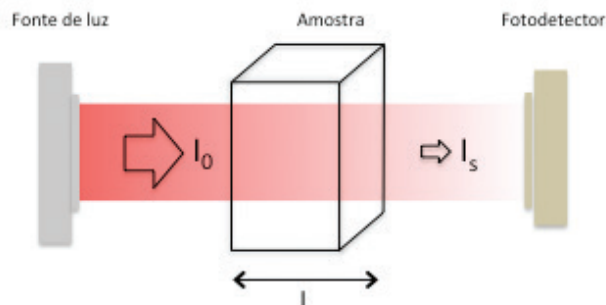


Figura 3. Ilustração do fenômeno de absorção de luz por uma amostra absorvedora de comprimento L . Nesse caso, a luz incidente I_0 tem sua intensidade reduzida para I_s ao deixar a amostra, devido à absorção da luz no meio.

Desconsiderando efeitos de reflexão e espalhamento de luz (para efeitos de simplificação), a relação entre a intensidade de entrada e de saída, para um dado comprimento de onda específico, pode ser descrita por:

$$I_s = I_0 \exp(-\sigma c l) \quad (2)$$

sendo:

c = concentração de moléculas por unidade de volume (cm^{-3})

L = caminho óptico da luz no meio (cm)

σ = seção de choque de absorção (cm^2). Essa propriedade é característica de cada tipo de material, sendo independente da concentração e apresenta valores típicos de 10^{-16} cm^2 .

A transmitância de luz pode ser definida como a razão entre os valores de intensidade de saída e de entrada da amostra, de acordo com a Equação 2. Meios mais absorvedores tendem a transmitir menos luz e a terem aspecto mais opaco.

$$T = I_s / I_0 \quad (3)$$

A absorbância (A) de uma amostra está relacionada com a transmitância (T) pela Equação 4:

$$A = -\log_{10} T \quad (4)$$

A lei de Berr-Lambert também pode ser descrita em termos do coeficiente de extinção molar, de acordo com:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (5)$$

sendo:

A = absorvância

C = concentração molar (número de mols por unidade de volume)

ϵ = coeficiente de extinção molar ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$). Valores típicos de ϵ são da ordem de $40.000 L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Quanto maior o número de moléculas ou átomos absorvedores de uma dada frequência de luz, expresso pela concentração c da solução, maior a quantidade de luz absorvida. O mesmo raciocínio é válido para a capacidade individual de cada molécula de absorver luz, a qual é dada por sua seção de choque de absorção σ . A seção de choque pode ser comparada à área superficial da molécula/átomo capaz de absorver luz. Um maior caminho óptico implica também em uma maior absorção de luz através de medidas das intensidades I_0 e I_s , e conhecendo a concentração da amostra e o caminho óptico, pode-se determinar a seção de choque de absorção ou coeficiente de extinção das amostras utilizando um espectrofotômetro como o mostrado na Figura 2.

A espectroscopia UV-Vis é usualmente empregada em análises químicas de materiais sólidos e líquidos, podendo também ser empregada para gases. A técnica tem sido empregada especialmente na identificação de bandas de absorção de materiais, determinação quantitativa de analitos e identificação de grupos funcionais. Essa técnica também é apropriada para o estudo e a caracterização de metais de transição, de soluções de nanopartículas metálicas e inorgânicas, *quantum dots*, de polímeros conjugados, de moléculas orgânicas e, principalmente, na quantificação da concentração de microrganismos em suspensão em meio líquido, tratando-se assim de uma ferramenta imprescindível, juntamente com outras técnicas espectroscópicas na caracterização de diferentes tipos de materiais.

Deve-se ter cautela na correlação de espectroscopias (principalmente no visível) ao fenômeno da cor. A palavra cor é comumente relacionada a três sentidos diferentes. A química a emprega como termo genérico ligado a corantes, pigmentos e materiais similares. A física a utiliza para referir-se a determinados fenômenos no campo da ótica. Fisiologistas e psicólogos interessam-se em entender a natureza do processo visual e a usam para denotar sensações da consciência de um observador humano (BYRNE; HILBERT, 1997). Cor pode ser definida como a propriedade dos corpos em absorver e refletir luz, e tem como atributos principais o matiz, a luminosidade e a saturação. É o aspecto gerado pelas percepções do órgão visual em radiação eletromagnética visível de comprimento de onda entre $\sim 380-400$ nm a $740-750$ nm,

determinado basicamente pela fonte de luz e a superfície refletora. A percepção humana sobre as cores as tornam de caráter altamente subjetivo e pessoal, fazendo que a sensação da cor seja única após complexas operações de recebimento registrado pela retina e processamento de estímulos recebidos pelo cérebro (CAMARGOS; GONÇALEZ, 2001).

Além da vasta variabilidade de percepções humanas sobre as cores, o acelerado desenvolvimento tecnológico disponibiliza avanços sobre a manufatura de materiais e suas colorações. Se há algumas décadas a gama de cores disponíveis para as indústrias não era tão extensa, hoje são necessários meios de diferenciar colorações muito semelhantes de forma prática e eficiente em busca de padronização. Diversos segmentos industriais como têxtil, plástico, tintas, couro, papel, revestimentos e alimentos se beneficiam do controle de cores em seus processos. No setor têxtil, a coloração das fibras exerce papel de extrema relevância para a aceitação do consumidor. Os corantes que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração e resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (GUARATINI; ZANONI, 2000).

As mensurações da coloração de materiais como metais, polímeros, cerâmicas, compósitos e materiais biológicos devem ocorrer preferencialmente por meio de medidas objetivas. A eliminação do caráter subjetivo possibilita a padronização das medições evitando variáveis relacionadas a interpretação humana e àquelas relacionadas com o ambiente. Medições objetivas são preconizadas devido a sua replicabilidade entre pesquisadores, indústria e consumidores (FRANCIS, 1995). Espectrofotômetros e colorímetros são dois tipos comuns de equipamentos apropriados para descrever numericamente elementos da composição de uma cor em superfícies. O espectrofotômetro de refletância fornece a curva de distribuição de refletância da amostra, em cada comprimento de onda da faixa de medição do instrumento, enquanto o colorímetro separa as componentes RGB da luz, funcionando de forma análoga ao sistema visual humano. Espectrofotômetros e colorímetros, são capazes de fornecer coordenadas colorimétricas ($L^*a^*b^*$) no padrão Cielab, sob iluminantes e observador padronizados (LOPES, 2009).

A avaliação de cores para análises na agricultura é versátil e, por isso, adotada nos mais diversos segmentos. Os métodos colorimétricos são utilizados em todos os setores da cadeia produtiva da agricultura. Em solos, a colorimetria é ferramenta auxiliar para classificação. Atributos de solos apresentaram boas correlações com os componentes da cor obtidos por colorimetria, mostrando ser essa uma técnica eficiente e promissora para obter informações de maneira simples e de baixo custo (BOTELHO et al., 2006). No processo de seleção de novas espécies vegetais, a coloração é utilizada no estudo de correlações entre características de interesses agrônômicos. Sendo um dos atributos mais valorizados pelo consumidor, a coloração de polpa

e casca são parâmetros de inclusão e de exclusão de plantas (RIBEIRO et al., 2008). Em feijões, por exemplo, a coloração do tegumento mostrou alta precisão experimental na diferenciação de genótipos, sugerindo a utilização da colorimetria nos programas de melhoramento. Em frutas, a seleção baseada na coloração já plenamente utilizada, por exemplo, em pêssegos (SILVA et al., 2013).

A colorimetria também tem sido utilizada no desenvolvimento e caracterização de coberturas comestíveis e embalagens com o objetivo de evidenciar o grau de maturação do produto, ou de alterações organolépticas decorrente de tratamentos de conservação. Foi empregada, por exemplo, em filmes comestíveis a base de proteínas (SOBRAL, 2000) e base de carnaúba em caquis (SILVA et al., 2011). Em coberturas comestíveis à base de quitosana em maçãs, intactas e minimamente processadas, é corrente o emprego da colorimetria para estabelecer parâmetros de comparação como o índice de escurecimento ou alteração de cor da casca e da polpa no decorrer do armazenamento (PILON et al., 2013).

A colorimetria também apresenta viabilidade na classificação da qualidade de madeiras por propriedades mecânicas e físicas similares (STANGERLIN et al., 2013). A influência dos componentes químicos na cor da madeira de diferentes clones de eucaliptos foi aferida e constatado que polifenóis são elementos que apresentam correlações mais marcantes com os parâmetros colorimétricos influenciando a cor das madeiras estudadas (MOYA; MARÍN, 2011).

Análise térmica

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que permite acompanhar e quantificar as alterações de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Dessa forma, três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica seja considerada termo-analítica: 1) uma propriedade física deve ser medida; 2) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; 3) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura (MATOS; MACHADO, 2003). Em um sistema de termoanálise, a amostra é acondicionada em um ambiente no qual é possível se observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura e do tempo. As mudanças na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Esse sinal é ampliado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura em um registrador.

A análise térmica de materiais tem aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia, como alimentícia, cerâmica, catálise, engenharia civil,

farmacêutica, petroquímica, reciclagem, de materiais como polímeros, vidros, etc. Os estudos desenvolvidos nessas áreas em geral estão focados na avaliação da decomposição térmica, determinação de umidade, voláteis, teor de resíduos e cinzas, oxidação térmica, cinética de reação de cura e cristalização, diagrama de fases, determinação de calor específico e transição vítrea, temperatura de fusão, tempo de armazenamento (*shelf-life*), dentre outros. É largamente utilizada para caracterização da degradação, perfil de resistência ou estabilidade térmica de materiais, uma vez que quando exposto a uma certa temperatura os materiais podem, algumas vezes, alterar a estrutura química e por consequência suas propriedades físicas, mecânicas e desempenho. Essa grande versatilidade das técnicas termoanalíticas está relacionada ao fato de necessitar de pequenas quantidades de amostras para os ensaios, além de apresentar uma variedade de resultados em um único gráfico e não exigir preparo elaborado da amostra. É, entretanto, uma técnica destrutiva.

No agronegócio, as principais técnicas utilizadas são a Termogravimetria (TG)/Termogravimetria derivada (DTG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC). A termogravimetria baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico), ou da temperatura (varredura de temperatura), ou seja, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e/ou tempo. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise, por exemplo, de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a uma taxa na faixa de 5° a 10° C.min⁻¹. Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. (LUCAS et al., 2001).

A atmosfera que envolve a amostra durante a análise pode ser controlada, usando atmosferas oxidativa (ar ou oxigênio), inerte (nitrogênio), corrosiva (óxido de enxofre) ou a pressão reduzida (vácuo). A realização da análise em atmosferas diferentes é muito importante, pois simula as reais condições que o material será utilizado. Entre as aplicações da termogravimetria, podem ser citadas: a determinação da temperatura de decomposição térmica; pirólise de diversas substâncias; determinação de umidade, teor de voláteis e de cinzas; estudos de degradação e higroscopicidade; oxidação térmica degradativa de substâncias poliméricas; estudo cinético de reações;

e curvas de adsorção e dessorção.

Essa técnica pode ser usada em três diferentes modos: isotérmico, quando a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo a uma temperatura constante. No modo semi-isotérmico, a amostra é aquecida a uma massa constante a cada série de aumento da temperatura. E no modo dinâmico ou convencional, a mais utilizada, a amostra é aquecida em uma atmosfera na qual a variação de temperatura está programada em uma razão de aquecimento linear. É uma técnica quantitativa, na qual variações de massa podem ser determinadas de modo preciso. Entretanto, faixas de temperatura em que tais variações ocorrem são qualitativas e dependem das características da amostra e do equipamento que podem afetar a natureza, precisão e acurácia dos resultados experimentais.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é outra técnica muito empregada para estudos e caracterização de materiais no agronegócio. Nessa técnica, quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isso constitui a base das técnicas conhecidas como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica diferencial (DTA). Na primeira, é medida a variação da entalpia entre o material em estudo, e uma amostra inerte é usada como referência ou padrão, e na segunda a variação em função da temperatura é detectada pela medida da diferença de temperatura. Nas duas técnicas, como na TG, a análise pode ser realizada com uma rotina de aquecimento ou resfriamento, ou a temperatura constante com velocidade de variação de temperatura programável, geralmente na faixa de 5 a 20 °C/min, sendo a calorimetria exploratória diferencial uma técnica derivada da DTA.

Na calorimetria diferencial de varredura (DSC), três tipos de transformações podem ser detectados: transformações endotérmicas, correspondendo ao aumento de entalpia, ou à diminuição que correspondem às transformações exotérmicas, e as transições de segunda ordem, quando a uma mudança na linha de base. Exemplos de aplicações gerais dessa técnica são a determinação das temperaturas de transição em polímeros (temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização, temperatura de fusão); calor específico (C_p), calor de fusão; reações de decomposição; cinética e calor de reação; entre outras propriedades.

Assim como na TG, a técnica de DSC também tem dois tipos de análises: isotérmico e dinâmico. No modo dinâmico, as razões de aquecimento ou resfriamento da amostra podem ser de 0,1 °C.min⁻¹ até 320 °C.min⁻¹ ou maiores. As vantagens na utilização da DSC são: tempo de análise curto, fácil preparo da amostra, pode ser aplicado para líquidos e sólidos, larga faixa de temperatura, medidas quantitativas. Como desvantagens têm-se: a redução da sensibilidade quando a linha de base apresenta inclinação ou curvatura,

a necessidade de elevar razões de aquecimento para aumentar a sensibilidade levando à redução da resolução e a complexidade de interpretação de algumas transições observadas.

A análise térmica tem sido utilizada para determinar os teores dos minerais que constituem a fração argila dos Latossolos, visando contribuir para o aprimoramento de seu uso e manejo. Alves et al. (2008) determinaram teores de caulinita e gibbsita da fração argila desferrificada de Latossolos por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e pela aplicação do método de Rietveld a dados de difratometria de raios X (DRX), comparados com seus respectivos teores calculados pelo método da alocação. Tendo observado que, possivelmente, diferenças cristalográficas entre a caulinita e a gibbsita utilizadas na calibração da DSC e suas respectivas contrapartidas encontradas nas amostras analisadas tenham contribuído para a menor exatidão dos teores de caulinita e de gibbsita determinados pelo referido método térmico. Os teores de gibbsita das argilas desferrificadas quantificados com a abordagem DRX-Rietveld foram praticamente idênticos aos calculados por alocação, ao passo que os de caulinita foram similares aos respectivos teores determinados com o método de Rietveld.

As análises térmicas são fundamentais no desenvolvimento e na caracterização de materiais biopoliméricos para empregos em embalagens e em estudos de liberação controlada de fármacos, como os conduzidos por Oliveira et al. (2013), que utilizaram a técnica de DSC para determinar a temperatura e calor de fusão, temperatura de transição vítrea, calor de fusão e membranas de nanoestruturadas de poli-ácido láctico (PLA) e membranas de PLA/progesterona.

Análise mecânica

O desempenho e o comportamento mecânico são determinantes para qualquer projeto que envolva um material. Falhas mecânicas são uma das razões mais frequentes de inúmeros problemas, gerando prejuízos financeiros e materiais, levando a substituição de peças e, em alguns casos, acidentes e risco de morte (AGARWAL; BROUTMAN, 2002). Ensaios mecânicos de materiais são importantes na caracterização de materiais, pois determinam os limites de resistência mecânica de um material frente a uma solicitação mecânica e/ou deformação. Seus resultados são utilizados para dimensionar peças e estruturas de projetos de engenharia em geral, avaliação comparativa de formulações de materiais e na comparação de desempenho entre diferentes tipos e classes de materiais (SOUZA, 1982).

Nos estudos de formulações de materiais, uma das bases da ciência e da engenharia de materiais é a correlação entre estrutura-processamento-propriedade, em que a estrutura inicial do material, após o processamento,

alcança uma morfologia final que resulta em suas propriedades mecânicas. Portanto, quando se medem as propriedades mecânicas, está se observando a influência do histórico do material desde sua formulação até o momento do ensaio, englobando as etapas de processamento e preparo de amostras. A correlação entre estrutura-processamento-propriedade é realizada com ensaios que verifiquem as mudanças estruturais e morfologia do material bem como propriedades macroscópicas, como as propriedades mecânicas.

Quando se aplicam forças em um corpo material, este pode reagir à aplicação da força mantendo-se no mesmo lugar, mudando sua posição, como nos movimentos de translação e rotação, bem como deformando em relação ao formato original do material (BEER; JOHNSTON, 2008). A área de ensaios mecânicos estuda a relação entre a aplicação de forças em um material e as deformações provocadas nele devido às forças aplicadas. Tensões mecânicas são definidas como a força exercida em um material por unidade de área em que a força foi aplicada. Elas são denominadas de tensões de cisalhamento, quando o sentido de aplicação da força é paralelo à área de atuação da força. São denominadas tensões normais quando o sentido de aplicação da força é normal à área de aplicação da força. As tensões normais podem ser de tração, quando os átomos se afastam no sentido de aplicação da força, ou de compressão, quando os átomos aproximam-se no sentido de aplicação da força. Os esforços de flexão geram simultaneamente em um material tanto tensões normais de tração quanto de compressão.

A resistência mecânica de um material é dada pela máxima tensão que o material suporta em um modo de aplicação da tensão no corpo de prova ensaiado. Os ensaios mecânicos, sob este prisma, são na maioria destrutivos, pois se necessita quebrar o material para se medir a resistência mecânica máxima do material. Outras propriedades são importantes em ensaios mecânicos, como o módulo elástico do material, que é dado pela relação entre a tensão e a deformação medidas na região de baixas deformações durante o ensaio mecânico. Essa propriedade fornece a rigidez do material, sendo que quanto maior o módulo elástico, maior a rigidez do material. A deformação na ruptura de um material também é outra variável importante, bem como a resistência ao impacto do material. A resiliência (energia recuperável na fase elástica do material) e a tenacidade (energia total para se romper o material) também são propriedades mecânicas importantes. Independente do tipo de material (cerâmica, metal, polímero ou compósito), a comparação de propriedades mecânicas é fundamental quando se quer projetar uma peça ou substituir o material do qual a peça é feita em um processo de seleção de materiais.

Uma das variáveis mais importantes é a velocidade de aplicação de tensões ou a velocidade de deformação imposta ao material, implicando em tempos maiores ou menores de ensaio. Podem-se classificar ensaios

mecânicos como: de curtíssima duração, como nos ensaios de impacto e os ensaios balísticos, com tempo de aplicação de forças inferiores a um segundo; de curta duração, como os ensaios de tração, compressão e flexão, com duração de segundos a minutos; os de longa duração também são importantes, em que o tempo torna-se uma variável determinante como nos ensaios de fluência, em que se mede a deformação de um corpo de prova em função do tempo de ensaio; ou os ensaios de relaxação de tensões, em que as tensões de materiais poliméricos, por exemplo, são medidas em função do tempo de ensaio. A temperatura do ensaio é uma variável importante também, pois há fenômenos difusionais e de mudança de morfologia que podem ocorrer nos materiais, implicando mudança de propriedade mecânica. Ressaltam-se como exemplos os ensaios de transição frágil-dúctil dos materiais, em que se mede a resistência ao impacto em função da temperatura. Em geral abaixo da temperatura de transição frágil-dúctil, os materiais tendem a se comportarem como frágeis e, acima dessa como dúcteis, absorvendo mais a energia do impacto. Ensaio de fluência em alta temperatura também são importantes, principalmente em metais e cerâmicas refratárias, que precisam ter um bom desempenho mecânico em altas temperaturas, como em processos de siderurgia, laminação a quente e fundição.

Entre as áreas do agronegócio em que a avaliação de propriedades mecânicas é fundamental na etapa de desenvolvimento estão os materiais compósitos. Esses são formados pela combinação racional de dois ou mais materiais de classes diferentes (metais, cerâmicos ou polímeros), diferindo em composição química e/ou forma, e que sejam essencialmente insolúveis entre si. De forma geral, são materiais heterofásicos, sempre havendo uma fase matriz, que é a fase contínua, e a(s) fase(s) dispersa(s) na matriz. O surgimento dos materiais compósitos originou-se da necessidade humana de aliar o desempenho de um material com as características de outro material, ocorrendo quando o desempenho e/ou o custo final não são alcançados com o uso de apenas um dos materiais. Exemplos do cotidiano são o concreto (compósitos de cimento, areia e brita), o poliéster insaturado com fibra de vidro, pneus (compósito de borracha, fios metálicos, fios poliméricos, cargas e aditivos cerâmicos), polímeros com fibras vegetais, entre outros. Em geral, procura-se um aumento de desempenho mecânico, como, por exemplo, o aumento da resistência à tração ou do módulo elástico do material compósito em comparação ao material puro. Já os nanocompósitos são definidos como materiais compósitos em que pelo menos uma das fases, em geral a fase reforço, é composta por nanomateriais, isto é, materiais que apresentem pelo menos uma dimensão – diâmetro, largura, espessura – de tamanho nanométrico (na faixa de 1 nm a 100 nm), podendo ser na forma de nanopartículas, nanofios, ou nanoplacas, por exemplo (DURAN et al., 2006).

A comparação de resultados experimentais de propriedades mecânicas com modelos teóricos de propriedades de materiais compósitos fornece uma referência para se observar se ocorreu o que é denominado na literatura de “efeito nano”, que ocorre quando há um grande aumento de propriedades mecânicas com uma pequena adição de nanoestruturas como fase reforço em um material compósito (MOREIRA et al., 2013). Por exemplo, no caso de materiais a base de amido (que apresentam baixa resistência mecânica e baixo módulo elástico) pode-se aumentar as propriedades mecânicas desses materiais formulando compósitos em que a fase reforço tenha maior rigidez do que a matriz de amido. Em nanocompósitos de amido não plastificado com nanoplacas de brucita ($Mg(OH)_2$), observou-se o aumento das propriedades mecânicas com a adição da nanocarga. Filmes puros de amido apresentaram módulo elástico de 895 MPa, resistência à tração de 32 MPa e deformação na ruptura de 5,7%. A adição de nanoplacas de brucita aumentou a resistência à tração de filmes de amido linearmente até alcançar aproximadamente 43 MPa com a adição de 1% em massa de brucita no amido. Essa região de aumento linear de resistência à tração com o aumento da concentração de brucita foi denominada região I. Esse aumento é um típico “efeito nano”, em que se observou aumento de 34,4% na resistência à tração com a adição de apenas 1% em massa da nanocarga. Esses resultados subsidiam a evidência de que houve transferência de tensões mecânicas entre o amido e as nanoplacas de brucita e um acréscimo de tenacidade para este bionanocompósito.

Outro exemplo interessante está nos materiais à base de celulose, um dos materiais naturais mais abundantes do planeta. Uma das classes de celulose nanoestruturada são os whiskers de celulose, que consistem de agulhas de celulose altamente cristalina, com diâmetros entre 5 nm e 20 nm e comprimentos que podem variar de 100 nm a 500nm (TEIXEIRA et al., 2011). Esse material nanoestruturado apresenta alto valor de módulo elástico, apresentando valores na faixa de 140 Gpa a 150 Gpa (IWAMOTO et al., 2009), equivalente em ordem de grandeza ao módulo elástico dos aços e pode ser utilizado como reforço mecânico em nanocompósitos de matriz polimérica (CORRÊA et al., 2014). Nanowhiskers de celulose recobertos foram utilizados como aditivos de poliamida 6 em processo de extrusão e injeção de termoplásticos. Obteve-se nanocompósitos com boa dispersão dos whiskers de celulose. O módulo elástico apresentou um aumento de 45%, com a adição de apenas 1% de whiskers de celulose em poliamida, de um valor inicial de 1.288 MPa para a poliamida 6 pura, incrementando para 1.870 MPa no nanocompósito poliamida 6 com 1% whiskers e celulose em massa.

Além de melhorias nas propriedades mecânicas, a incorporação de nanopartículas de origens diversas e nanofibras de celulose têm sido avaliadas na formação de compósitos de base biopolimérica com o objetivo

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

de melhorar as características de barreira, reduzindo a permeação de gases e do vapor de água, características essas fundamentais para aplicações como coberturas protetoras e embalagens.

Exemplos de aplicação de técnicas de caracterização no desenvolvimento de tecnologias para o agronegócio

Vários exemplos de aplicações desenvolvidos a partir dessas técnicas de caracterização exemplificadas podem ser citados. O desenvolvimento de sistemas sensores do tipo “Língua Eletrônica” (Figura 4) para aplicações específicas em sucos de frutas, café e leite, dependeu, entre outras técnicas, da aplicação extensiva de espectroscopias para caracterização dos polímeros desenvolvidos. Exemplos de materiais desenvolvidos são eletrodos de pasta de carbono modificados com PANI e POEA para a detecção de toxinas vegetais, como a ricina, bem como o emprego da técnica para detecção de rutina e cisteína em grão de soja. Biosensores também têm sido estudados, baseados em nanocompósitos poliméricos, para a detecção de glicose e pesticidas organofosforados, bem como do efeito inibitório de derivados hidrossolúveis de quitosana. Estudos envolvendo a nanolitografia e a nanoidentificação, junto com a técnica de AFM, têm utilizados como ferramenta para manipulação e avaliação de superfícies de nanoestruturadas (ALVES et al., 2010; AUAD, 2010; BRAGA et al., 2008; CRISTOVAN et al., 2010; MEDEIROS et al., 2009; PATERNO et al., 2009).

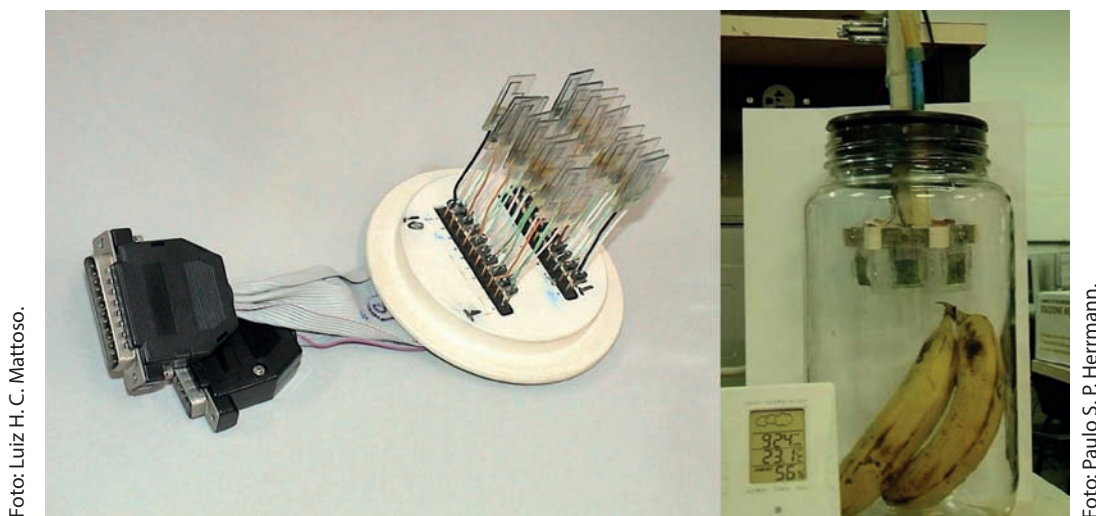


Figura 4. Protótipos de Língua (esq.) e Nariz Eletrônico.

Na área de aplicações de filmes comestíveis e embalagens funcionais, grande número de trabalhos tem sido realizado sobre aplicações de nanopartículas de quitosana, as quais têm sido sintetizadas por meio de dois métodos principais: a polimerização do ácido metacrílico e a solução de quitosana e gelatinização iônica da quitosana com tripolifosfato de sódio. As nanopartículas são caracterizadas por meio de análises espectroscópicas, potencial zeta, microscopia, além de outras. Filmes comestíveis de hidroxipropil metilcelulose (HPMC) contendo nanopartículas inclusas, e N,N,N-trimetilquitosanas foram caracterizados quanto a suas propriedades mecânicas e de barreira (AZEREDO, 2009; AZEREDO et al., 2009, 2010; DE MOURA et al., 2008, 2009). Filmes com estrutura controlada de quitosana, carboximetilcelulose, gomas e zeínas foram produzidos pelo método de dissolução em solvente e evaporação. Foi realizada a caracterização das propriedades mecânicas, de permeação e atividades antimicrobianas e testadas diversas formulações no revestimento de vários produtos como caqui, manga Tommy Atkins, noz macadâmia, maçã, goiaba e pera, com resultados bastante promissores no que diz respeito à conservação e aumento de vida de prateleira desses produtos (ASSIS, 2008; ASSIS et al., 2008; ASSIS; BRITTO, 2011; SCRAMIN et al., 2011).

Além da aplicação de nanofibras no reforço de materiais, muitos trabalhos têm como foco o processo de obtenção dessas fibras em si, a partir de diferentes fontes vegetais. Nanofibras de celulose foram extraídas através de hidrólise ácida de fibras vegetais de bagaço de cana, após branqueamento quando necessário, e foram caracterizadas por difração de raios X e termogravimetria, entre outras técnicas (TEIXEIRA et al., 2010a, 2010b, 2011). As nanofibras de celulose têm sido também obtidas a partir de algodão, palha de milho, coco e sisal (CORRADINI et al., 2006, 2007; OLIVEIRA et al., 2011; REIS et al., 2008).

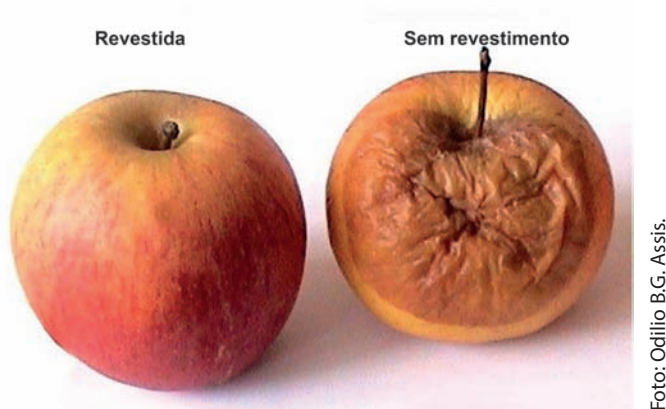


Foto: Odílio B.G. Assis.

Figura 5. Exemplo do efeito da conservação de maçãs com revestimento comestível a base de zeínas, após 22 dias na temperatura ambiente.

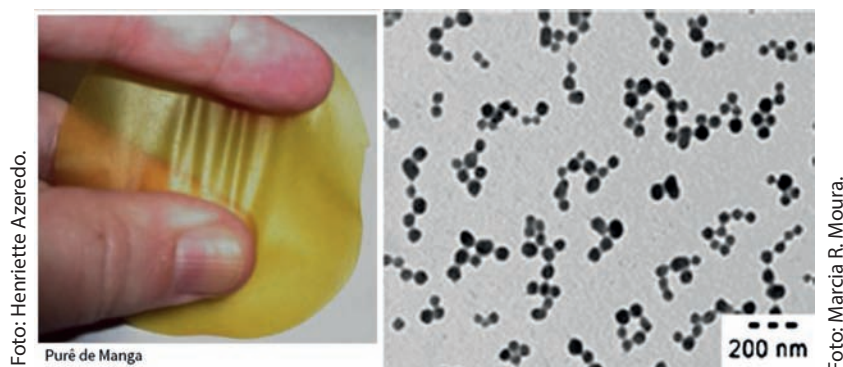


Figura 6. Esquerda: Filme autossustentado de purê de manga, reforçado com nanopartículas; Direita: Nanopartículas de quitosana observada por microscopia de eletrônica de transmissão.

Hidrogéis constituídos por poliacrilamida (PAAm) e metilcelulose (MC) foram utilizados em estudo de sorção de pesticidas e apresentaram bons resultados, inclusive para uso em sistemas de liberação controlada de defensivos agrícolas. Nesses materiais a análise das propriedades térmicas permitiu identificar as interações e o teor efetivo de compostos de interesse carregados, o que é fundamental para a aplicação final. Da mesma forma, foram conduzidos estudos de liberação controlada de fertilizantes do grupo NPK (CORRADINI et al., 2010; AOUADA, 2009; MOURA et al., 2008; BORTOLIN et al., 2012).

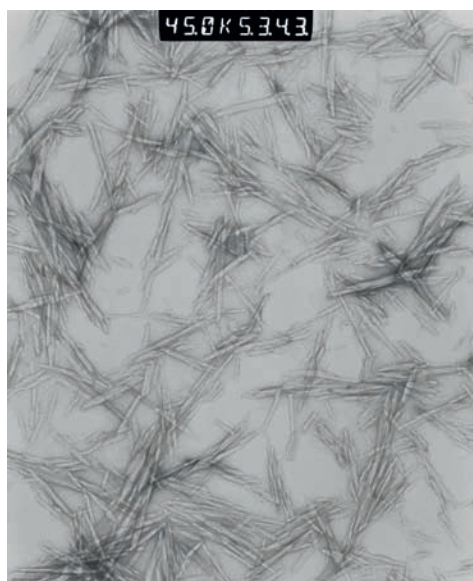


Figura 7. Nanofibras de celulose obtidas da hidrólise ácida de fibras de algodão.

A preparação de materiais funcionais por rotas sintéticas também beneficia objetivos do agronegócio, com grande potencial nos aspectos da sustentabilidade ambiental dessa atividade. Foram sintetizadas nanopartículas de TiO_2 e ZnO , como nanopartículas isoladas ou como nanocompósitos (como, por exemplo, com estruturas magnéticas), e caracterizadas em diferentes técnicas das quais ressaltam-se as espectroscopias e a difração de raios X. Esses materiais já foram testados pela degradação de vários poluentes, incluindo pesticidas e corantes industriais (MALAGUTTI et al., 2009; MOURÃO et al., 2010). Uma interface está em buscar a incorporação desses materiais em polímeros biodegradáveis, de forma a ampliar seu espectro de aplicação, como os já feitos na associação a nanofibras eletrofiadas de PVA (COSTA et al., 2010). Nessas associações, caracterizações como a análise térmica e mecânica são fundamentais para garantir o sucesso da pesquisa.

Considerações finais

Esse curto capítulo de revisão levanta algumas das técnicas instrumentais rotineiramente utilizadas na caracterização de materiais, correlacionando sua importância nas aplicações possíveis no agronegócio. O grande número de possíveis aplicações e a amplitude dos temas – desde a aplicação de sensores para a avaliação da qualidade de produtos agropecuários até a obtenção de materiais de origem vegetal com propriedades de alto desempenho – fazem necessário um conhecimento amplo, que certamente não se esgota em poucas técnicas de caracterização. Em geral, o desenvolvimento de materiais é uma área altamente interdisciplinar necessitando da integração de resultados de diferentes fontes, e ainda há o desafio de interpretar tais resultados no conjunto de necessidades do agronegócio.

Outras técnicas, como as de microscopia eletrônica e de sonda, cromatográficas, elementares, reológicas, coloidais e elétricas poderiam ser citadas. Esse grande número de técnicas, aliado ao conhecimento específico das propriedades teóricas dos materiais, faz que a real correlação de processamento, estrutura e propriedades seja feita, que é a base da Ciência de Materiais como um todo.

Referências

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J. **Analysis and performance of fiber composites**. Nova York: John Wiley & Sons, 2002.

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Comparison of procedures for quantification of kaolinite and gibbsite in iron free clay in Latosols. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 2, p. 569-577, 2008.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

ALVES, W. F.; VENANCIO, E. C.; LEITE, F. L.; KANDA, D. H. F.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A.; MATTOSO, L. H. C. Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 502, n. 1-2, p. 43-46, 2010.

AOUADA, F. A. Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1482-1490, 2009.

ASHBY, M. F. **Materials Science in mechanical design**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2000.

ASSIS, O. B. G. The effect of chitosan as a fungistatic agent on cut apples. **Revista Iberoamericana de Tecnologia Postcosecha**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 148-152, 2008.

ASSIS, O. B. G.; FORATO, L. A.; BRITTO, D. Revestimentos Comestíveis Protetores em Frutos Minimamente Processados. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 22, n. 160, p. 99-106, 2008.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Evaluation of the antifungal properties of chitosan coating on cut apples using a non-invasive image analysis technique. **Polymer International**, [S. l.], v. 60, n. 6, p. 932-936, 2011.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 8. ed. Oxford: OUP, 2008. p. 432-433.

AUAD, M. L. Polyaniline-modified cellulose nanofibrils as reinforcement of a smart polyurethane. **Polymer International**, [S. l.], v. 60, n. 5, p. 743-750, 2010.

AZEREDO, H. M. C. et al. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, [S. l.], v. 42, n. 9, p. 1240-1253, 2009.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposite Edible Films from Mango Puree Reinforced with Cellulose Nanofibers. **Journal of Food Science**, [S. l.], v. 74, n. 5, p. N31-N35, 2009.

AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; GINO FILHO, C.; MUNFORD, M. L.; WOOD, D.; MCHUGH, T. H.; MATTOSO, L. H. C. Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content. **Journal of Food Science**, [S. l.], v. 75, n. 1, p. N1-N7, 2010.

BEER, F. P.; JOHNSTON Jr., E. R. **Resistência dos Materiais**. 3. ed. São Paulo: Ed. Makron Books, 2008. 1255 p.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; DE MOURA, M. R.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. Application of polysaccharide hydrogels in adsorption and controlled-extended release of fertilizers processes. **Journal of Applied Polymer Science (Print)**, [S. l.], v. 123, n. 4, p. 2291-2298, 2012.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. Nanocomposite PAAm/ Methyl Cellulose/Montmorillonite Hydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Slow Release of Fertilizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 61, n. 31, p. 7431-7439, 2013.

BOTELHO, M. R.; DALMOLIN, R. S. D.; PEDRON, F. A.; AZEVEDO, A. C.; RODRIGUES, R. B.; MIGUEL, P. Medida da cor em solos do Rio Grande do Sul com a carta de Munsell e por colorimetria. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 4, p. 1179-1185, 2006.

- BRAGA, G. S.; PATERNO, L. G.; LIMA, J. P. H.; FONSECA, F. J.; ANDRADE, A. M. Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, [S. l.], v. 28, n. 4, p. 555-562, 2008.
- BYRNE, A.; HILBERT, D. R. Colors and reflectances. In: _____. (Orgs.). **Readings on color, Volume 1: The philosophy of color**. Cambridge: MIT Press, 1997.
- CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. Nova York: John Wiley & Sons, 2007.
- CAMARGOS, J. A. A.; GONÇALEZ, J. C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**, Brasília, v. 20, n. 71, p. 30-41, 2001.
- CORRADINI, E.; DE CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. Preparation and characterization of thermoplastic starch/zein blends. **Materials Research**, São Carlos, v. 10, n. 3, p. 227-231, 2007.
- CORRADINI, E.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, Nova York, v. 101, n. 1-6, p. 4133-4139, 2006.
- CORRADINI, E.; AOUADA F. A.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles. **Express Polymer Letters**, Budapeste, v. 4, n. 8, p. 509-515, 2010.
- CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA E. M.; CARMONA, V. B.; TEODORO, K. B. R.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Obtaining nanocomposites of polyamide 6 and cellulose whiskers via extrusion and injection molding. **Cellulose**, [S. l.], v. 21, n. 1, p. 311-322, 2014.
- COSTA, R. G. F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Morphological and Photocatalytic Properties of PVA/TiO₂ Nanocomposite Fibers Produced by Electrospinning. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Califórnia, v. 10, p. 5144-5152, 2010.
- CRISTOVAN, F. H.; LEMOS, S. G.; SANTOS JÚNIOR, D. S.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. C.; MATTOSO, L. H. C.; KULKARNI, R.; MANOHAR, S. K. Evaluation of the aniline chemical oxidation process using multiple simultaneous electrochemical responses. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 55, p. 3974-3978, 2010.
- DEMOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Preparation of chitosan nanoparticles using methacrylic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 321, n. 2, p. 477-483, 2008.
- DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 92, n. 4, p. 448-453, 2009.
- DO NASCIMENTO, G. S.; MAMBRINI, G. P.; PARIS, E. C.; PERES, J. A.; COLNAGO, L. A.; RIBEIRO, C. Evaluation of the catalytic activity of oxide nanoparticles synthesized

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

by the polymeric precursor method on biodiesel production. **Journal of Materials Research**, [S. l.], v. 27, n. 23, p. 3020-3026, 2012.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia**: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Ed. Artliber, 2006. 208 p.

FERRANTE, M. **Seleção de Materiais**. São Carlos: Edufscar, 2002. 286 p.

FRANCIS, F. J. Quality as influenced by color. **Food Quality and Preference**, [S. l.], v. 6, n. 3, p.149-155, 1995.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2007. p. 32-33.

IWAMOTO, S.; KAI, W.; ISOGAI, A.; IWATA, T. Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy. **Biomacromolecules**, [S. l.], v. 10, n. 9, p. 2571–2576, 2009.

LOPES, L. C. **Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis**. 2009. 142 p. Dissertação (Mestrado em Metrologia) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B-Environmental**, Maryland Heights, v. 144, p. 800-808, 2014.

LUCAS E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros – determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.

MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO₂ and Ag: TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, Maryland Heights, v. 90, n. 1-2, p. 205-212, 2009.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise Térmica – termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2003.

MEDEIROS, E. S.; GREGÓRIO, R.; MARTINEZ, R. A.; MATTOSO, L. H. C. A Taste Sensor Array Based on Polyaniline Nanofibers for Orange Juice Quality Assessment. **Sensor Letters**, University Park, v. 7, n. 1, p. 24-30, 2009.

MOREIRA, F. K. V.; PEDRO, D. C. A.; GLENN, G. M.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Brucite nanoplates reinforced starch bionanocomposites, **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 92, n. 2, p. 1743-1751, 2013.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2009.

MOURA, M. R.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Properties of Novel Hydroxypropyl Methylcellulose Films Containing Chitosan Nanoparticles, **Journal of Food Science**, Chicago, v. 73, n. 7, p. 31-37, 2008.

MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Applied Catalysis A: General**, Maryland Heights, v. 382, p. 284-292, 2010.

MOYA, R.; MARÍN, J. D. Grouping of *Tectona grandis* (L.f.) clones using wood color and stiffness. **New Forests**, Holanda, v. 42, n. 3, p. 329-345, 2011.

OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S.; CARDOZO, L.; VOLL, F.; MADUREIRA, E. H.; MATTOSO, L. H. C.; ASSIS, O. B. G. Development of poly (lactic acid) nanostructured membranes for the controlled delivery of progesterone to livestock animals. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, [S. l.], v. 33, p. 844-849, 2013.

OLIVEIRA, T. P.; ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. Efeito do sorbitol e das misturas de amidos de milho e de lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*) no tempo de secagem das soluções filmogênicas e nas características dos filmes biodegradáveis. **Revista Agrotecnologia**, Anápolis, v. 1, n. 1, p. 111-126, 2011.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Brooks/Cole, 2009. p. 383-384.

PATERNO, L. G.; FONSECA, F. J.; ALCANTARA, G. B.; SOLER, M. A. G.; MORAIS, P. C.; SINNECKER, J. P.; NOVAK, M. A.; LIMA, E.; LEITE, F. L.; MATTOSO, L. H. C. Fabrication and characterization of nanostructured conducting polymer films containing magnetic nanoparticles. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 517, p. 1753-1758, 2009.

PILON, L.; SPRICIGO, P. C.; BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G.; CALBO, A. G.; FERRAUDO, A. S.; FERREIRA, M. D. Effects of antibrowning solution and chitosan-based edible coating on the quality of fresh-cut apple. **International Journal of Postharvest Technology and Innovation**, Geneve, v. 3, n. 2, p. 151, 2013.

REIS, K. C.; PEREIRA, J.; SMITH, A. C.; CARVALHO, C. W. P.; WELLNER, N.; YAKIMETS, I. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/ maize starch blend films. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 89, n. 4, p. 361-369, 2008.

RIBEIRO, N. D.; STORCK, L.; POERSCH, N. L. Classificação de lotes comerciais de feijão por meio da claridade do tegumento dos grãos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 7, p. 2042-2045, 2008.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

RODRIGUEZ-ZUNIGA, U. F.; COURI, S.; NETO, V. B.; CRESTANA, S.; FARINAS, C. S. Integrated Strategies to Enhance Cellulolytic Enzyme Production Using an Instrumented Bioreactor for Solid-State Fermentation of Sugarcane Bagasse. **Bioenergy Research**, [S.l.], v. 6, n. 1, p. 142-152, 2013.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

SCRAMIN, J. A.; BRITTO, D.; FORATO, L. A.; BERNARDES-FILHO, R.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. G. Characterisation of zein oleic acid films and applications in fruit coating. **International Journal of Food Science & Technology**, [S. l.], v. 46, n. 10, p. 2145-2152, 2011.

SILVA, D. F. P.; SILVA, J. O. C.; MATIAS, R. G. P.; RIBEIRO, M. R.; BRUCKNER, C. H. Correlação entre características quantitativas e qualitativas de frutos de pessegueiros na geração F2 cultivados em região subtropical. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 60, n. 1, 53-58, 2013.

SILVA, M. C.; ATARASSI, M. E.; FERREIRA, M. D.; MOSCA, M. A. Qualidade pós-colheita de caqui 'fuyu' com utilização de diferentes concentrações de cobertura comestível. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 1, p. 144-151. 2011.

SOARES, G. B.; BRAVIN, B.; VAZ, C. M. P.; RIBEIRO, C. Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties. **Applied Catalysis B-Environmental**, Maryland Heights, v. 106, n. 3-4, p. 287-294, 2011.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.

SOUZA, S. A. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos: Fundamentos Teóricos e Práticos**. 5. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1982.

STANGERLIN, D. M.; COSTA, A. F.; GONÇALEZ, J. C.; PASTORE, T. C. M.; GARLET, A. Monitoramento da biodeterioração da madeira de três espécies amazônicas pela técnica da colorimetria. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 43, n. 4, p. 429-438, 2013.

TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, [S. l.], v. 17, p. 595-606, 2010a.

TEIXEIRA, E. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products (Print)**, [S. l.], v. 33, n. 1, p. 63-66, 2011.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R. de; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, p. 264-268, 2010b.

Capítulo 6

Sistemas biológicos simplificados aplicados ao Saneamento Básico Rural

Wilson Tadeu Lopes da Silva

1. Introdução

No Brasil, a oferta de serviços de saneamento básico ainda é considerada insuficiente para atender à demanda da população. Consequentemente, há prejuízos à qualidade de vida, devido às doenças de veiculação hídrica ou feco-orais, além da contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Em relação aos serviços de coleta, transporte e tratamento de esgoto, tem-se que em 55,2% dos municípios brasileiros há redes coletoras e apenas 28,5% realizam algum tipo de tratamento de esgoto (IBGE, 2010). Vale ressaltar que nas áreas rurais esse cenário é mais crítico, onde ainda é bastante comum o emprego de fossas rudimentares como forma de disposição dos efluentes. No entanto, tal prática oferece potencial risco de contaminação e proliferação de doenças.

Diante desse panorama, a Embrapa desenvolveu dois sistemas destinados especificamente para a área rural, a Fossa Séptica Biodigestora e o Jardim Filtrante, a custos acessíveis e de fácil operação por parte dos próprios agricultores. A Fossa Séptica Biodigestora, que trata dos efluentes provenientes dos aparelhos sanitários, viabiliza o tratamento de esgoto por meio da digestão anaeróbia, resultando em um efluente que pode ser utilizado nas atividades agrícolas como adubo orgânico, diminuindo a necessidade de insumos (água e fertilizantes químicos). O Jardim Filtrante é uma área alagada artificial, na qual são inseridas macrófitas aquáticas e plantas ornamentais. O objetivo desse sistema é complementar o tratamento, uma vez que a Fossa Séptica não trata a água cinza (proveniente de pias, tanques e chuveiros).

Dessa forma, o presente capítulo tratará dos detalhes técnicos e científicos relativos às duas tecnologias, incluindo o uso do efluente tratado como fertilizante agrícola.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Tratamento de Esgoto

O cenário brasileiro atual, referente ao saneamento básico, mostra-se insuficiente para garantir à população condições adequadas de infraestrutura. De acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizada em 2008 e divulgada pelo IBGE em 2010, em apenas 28,5% dos municípios brasileiros havia tratamento de esgoto. Na região Sudeste, embora 95,1% dos municípios possuíssem coleta de esgoto, somente 48,4% faziam algum tipo de tratamento.

Esgoto é o termo utilizado para caracterizar os despejos provenientes dos diversos usos da água, tais como doméstico, comercial, industrial, agrícola, estabelecimentos públicos, etc. Os esgotos domésticos – a parcela mais significativa dos esgotos sanitários – provêm, principalmente, de residências públicas e comerciais que concentram aparelhos sanitários, lavanderias e cozinhas, compondo-se basicamente de águas de banho, urina, fezes, restos de comida, sabões, detergentes e águas de lavagem (UEHARA; VIDAL, 1989 citado por PARESCHI, 2004).

Sendo assim, os esgotos sanitários contêm diversas substâncias em sua composição, como matéria orgânica, nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo), óleos e graxas, microrganismos patogênicos, dentre outros. Tais características conferem aos esgotos sanitários o potencial de causar poluição nos corpos d'água superficiais e subterrâneos, quando lançados sem tratamento em rios e córregos ou dispostos inadequadamente no solo. A característica do esgoto se dá em função dos usos aos quais a água foi submetida, que variam com o clima, situação social e econômica e hábitos da população (VON SPERLING, 2005).

Conforme Espíndola e Brigante (2009), a falta de saneamento traz diversas consequências negativas, como aumento das despesas do governo com saúde pública e aumento da poluição e comprometimento dos recursos hídricos, implicando em maiores gastos com o tratamento da água usada para consumo humano.

Em geral, o tratamento de esgoto pode ser feito por combinação de processos físicos, químicos e biológicos, que reduzem a carga orgânica do esgoto antes de seu lançamento em corpos d'água. São considerados como tratados os esgotos sanitários que recebem, antes de serem lançados nos corpos d'água receptores, pelo menos o tratamento secundário, com a

remoção do material grosseiro, da matéria orgânica particulada e de parte da matéria orgânica dissolvida do efluente. Considera-se como forma de tratamento do esgoto sistemas como filtro biológico, o lodo ativado, as lagoas aeróbia, facultativa, de estabilização, aerada, mista e de maturação, o vale de oxidação, a fossa séptica e o reator anaeróbio (IBGE, 2010).

Assim, pode-se considerar que o tratamento dos esgotos sanitários é feito por meio de uma combinação de operações físicas, que visam à separação da fase líquida da fase sólida (ex: gradeamento, floculação, sedimentação, flotação, filtração), processos químicos, nos quais a remoção ou conversão de contaminantes ocorre devido às reações químicas (ex: precipitação, adsorção, desinfecção) e processos biológicos, nos quais a remoção de contaminantes se dá por meio de atividades biológicas (ex: remoção da matéria orgânica, nitrificação, desnitrificação) (VON SPERLING, 2005).

2.1.1 Tratamento de Esgoto na Área Rural

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e o Abastecimento (FAO), a agricultura de base familiar reúne 14 milhões de pessoas, mais de 60% do total de agricultores, e detém 75% dos estabelecimentos agrícolas no Brasil. No entanto, verifica-se que nessas comunidades é comum a utilização de fossas rudimentares, as quais apresentam potencial risco de contaminação das águas subterrâneas e da própria população.

O esgoto gerado na residência é depositado na fossa, que consiste de uma simples escavação feita no solo, sem qualquer revestimento interno de suas paredes. No interior da fossa, ocorrem reações na matéria orgânica presente nas fezes, em virtude da intensa atividade microbiana, com a liberação de um líquido de odor desagradável e também com altas concentrações de nitrato (NO_3^-) e coliformes termotolerantes, denominado chorume. Este líquido se infiltra nas paredes da fossa e penetra no solo, podendo atingir e contaminar as águas subterrâneas (FAUSTINO, 2007).

Quanto à saúde pública, o principal risco associado à disposição inadequada dos efluentes domésticos é a possibilidade de transmissão de doenças pelos organismos patogênicos presentes no esgoto, que incluem bactérias, vírus, protozoários e helmintos. Tais doenças são chamadas de "doenças de veiculação hídrica" ou "doenças de transmissão feco-oral", relacionadas com a ingestão do organismo patogênico presente na água contaminada. Alguns exemplos são a cólera, a giardíase, a febre tifoide, a leptospirose, a amebíase, e a ascaridíase, dentre outras (VON SPERLING, 2005).

Verifica-se que tais problemas relacionados à disposição final do esgoto doméstico podem ser evitados ou minimizados se forem adotadas alternativas mais eficientes, de baixo custo e de fácil construção e manutenção pelo próprio agricultor, tais como a Fossa Séptica Biodigestora.

2.1.2 *Biodigestão anaeróbia aplicada aos processos biológicos de tratamento de esgoto*

Os processos biológicos de tratamento de esgoto visam principalmente à remoção de matéria orgânica, sendo realizados por uma grande variedade de microrganismos, incluindo bactérias, protozoários, fungos e outros. A base de todo processo biológico é o contato efetivo entre os organismos e o material orgânico contido nos esgotos, de tal forma que esse possa ser utilizado como alimento pelos microrganismos. Estes convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água e material celular (crescimento e reprodução), havendo também a produção de metano em condições anaeróbias (VON SPERLING, 2005).

Ainda segundo Faustino (2007), os processos biológicos usados em tratamento de esgoto são aqueles em que os microrganismos utilizam a matéria orgânica biodegradável em um reator biológico para obtenção de energia para as suas atividades e como fonte de matéria-prima para a sua reprodução. Nestes processos, duas reações principais ocorrem: a respiração, em que os microrganismos utilizam a matéria orgânica para a obtenção de energia, gerando os chamados produtos finais da respiração (CO_2 e H_2O), e a reação de síntese e reprodução dos microrganismos. Ainda, pode-se considerar que na falta de uma fonte externa de matéria orgânica, os microrganismos consomem matéria orgânica de sua própria composição, através de uma reação denominada respiração endógena.

De acordo com Alem Sobrinho (2001) citado por Faustino (2007), no processo biológico, as reações de respiração podem ser pela via aeróbia, quando os microrganismos utilizam oxigênio dissolvido (OD) para converter a matéria orgânica biodegradável em dióxido de carbono e água. Na ausência de OD, porém com a presença de nitrato (N-NO_3), em uma condição denominada anóxica, este pode ser utilizado em substituição ao OD para a reação de respiração, resultando também, como produtos finais da respiração dióxido de carbono e água e liberação de N-gasoso, em uma reação denominada de desnitrificação. Na ausência de OD e de N-NO_3 , a reação de respiração é anaeróbia e tem como produtos finais principais o dióxido de carbono e o metano.

De acordo com Campos (1999), a digestão anaeróbia é um processo biológico no qual um consórcio de diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio, promove a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples, como metano e gás carbônico. No ambiente anaeróbio, acontecem processos fermentativos que se caracterizam pela transformação do material orgânico sem este ser mineralizado (oxidado), sendo transferido para a fase gasosa por meio da produção de biogás.

Ainda segundo Faustino (2007), devido à robustez e à alta eficiência, a digestão anaeróbia está presente desde simples fossas sépticas domésticas até estações completamente automatizadas que servem a grandes regiões metropolitanas. Dentre os objetivos do processo anaeróbio estão as seguintes funções:

- Redução substancial dos sólidos voláteis;
- Redução significativa dos organismos patogênicos;
- Estabilização de substâncias instáveis presentes no esgoto.

O processo de biodigestão anaeróbia ocorre por meio da ação de diversos grupos de microrganismos, de forma sequencial, onde o produto da síntese de um grupo é utilizado por outra categoria de microrganismos. A Figura 1 apresenta as principais etapas que a matéria orgânica pode sofrer em um sistema anaeróbio.

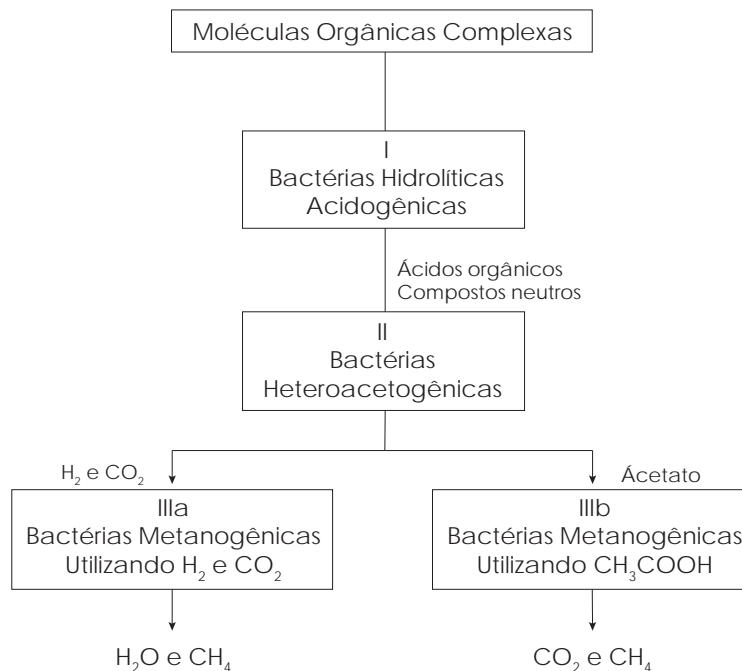


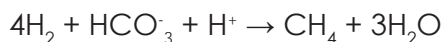
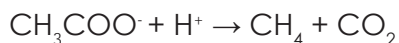
Figura 1. Esquema da via de degradação anaeróbia da matéria orgânica (FAUSTINO; NOVAES; SILVA, 2007).

Abaixo, segue a descrição das etapas que ocorrem durante a digestão anaeróbia, conforme o descrito por Campos (1999):

- Hidrólise: nesta etapa, o material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular pelas exoenzimas

excretadas pelas bactérias fermentativas. Nesta etapa, por exemplo, polissacarídeos e proteínas são convertidos em estruturas mais simples, como açúcares e aminoácidos, respectivamente, bem como estruturas de massa molecular intermediária, denominadas de oligômeros. Derivados proteicos são geralmente utilizados no crescimento da biomassa microbiana. Os açúcares são os principais produtos utilizados na acidogênese.

- Acidogênese: os compostos dissolvidos, gerados no processo de hidrólise, são absorvidos pelas bactérias fermentativas e, após a acidogênese, excretados como substâncias orgânicas simples, como ácidos graxos, alcoóis, ácido láctico e compostos minerais. Algumas bactérias fermentativas acidogênicas são anaeróbias facultativas, e removem o oxigênio dissolvido eventualmente presente no sistema, que poderia ser tóxico para as metanogênicas.
- Acetogênese: esta etapa consiste na conversão dos produtos da acidogênese em compostos que formam os substratos para a produção de metano: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono.
- Metanogênese: o metano é produzido através de duas vias: pelas bactérias acetotróficas a partir da redução do ácido acético, ou pelas bactérias hidrogenotróficas a partir da redução do dióxido de carbono, havendo o consumo de hidrogênio neste último processo. As seguintes reações ocorrem:



A presença de enxofre no efluente pode resultar na formação de gás sulfídrico, que é corrosivo e confere odor desagradável tanto à fase líquida como ao biogás, além de ser tóxico para o processo de metanogênese.

2.1.3 Áreas alagadas construídas (*Wetlands*)

Segundo Pareschi (2004), as áreas alagadas são ecossistemas que recebem diversas denominações como áreas alagáveis, alagados, áreas inundáveis, áreas úmidas, brejos ou *wetlands* (termo em inglês). Área alagada é um termo abrangente usado para definir qualquer área coberta de rasa camada de água durante pelo menos uma parte do ano. A vegetação típica dos alagados é composta principalmente por macrófitas emergentes como *Typha* (popularmente conhecida como Taboa), *Scirpus* e *Phragmites* (popularmente conhecida como Caniço), podendo em alguns casos haver plantas flutuantes ou submersas. Muitas dessas plantas possuem grande capacidade de absorção

de nitrogênio, fósforo, elementos tóxicos e alguns poluentes como o pentaclorofenol (SABESP/GEOTEC, 1998 citado por PARESCHI, 2004).

As áreas alagadas construídas são ecossistemas artificiais, realizadas por diferentes tecnologias que utilizam os mesmos princípios básicos de modificação da qualidade da água das áreas alagáveis naturais, diferindo destas principalmente pelo regime hidrológico, o qual é controlado (PARESCHI, 2004). Segundo Rosa (2013)¹, em apresentação oral, além dos termos utilizados no subtítulo, existem diversas outras denominações para este tipo de tecnologia de tratamento de esgoto: zona de raízes, alagados construídos, áreas alagadas artificiais, Jardins Filtrantes, jardins plantados, leitos cultivados, sistemas de tratamentos biológicos, sistemas de tratamentos com plantas, sistemas de tratamento de esgoto alternativo e biorretenção. Todos, de uma forma mais restrita ou mais ampla, versam sobre o uso de meios filtrantes mesclados com plantas aquáticas.

As áreas alagadas construídas podem ser divididas em dois grandes grupos:

- a) **Fluxo superficial:** assemelham-se a áreas alagadas naturais em aparência, contendo plantas aquáticas flutuantes e/ou enraizadas (emergentes e submersas) e apresentando lâmina d'água aparente (VON SPERLING, 2005), com predomínio do fluxo horizontal, conforme Figuras 2 e 3 abaixo:

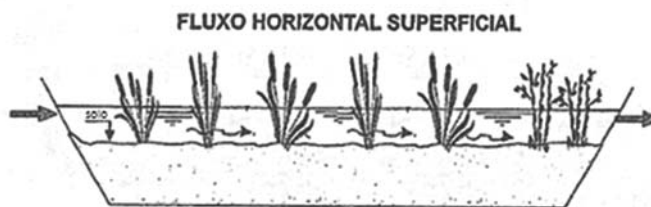


Figura 2. Sistema com macrófitas emergentes com fluxo superficial (VON SPERLING, 2005).



Figura 3. Sistema com macrófitas flutuantes com fluxo superficial (PARESCHI, 2004).

¹ Título da apresentação: Sistemas de tratamento por zona de raiz (Wetlands) – Princípios fundamentais e exemplos – Altair Rosa – PUC/Paraná – 31/10/2013. Curso de Saneamento Básico Rural. Embrapa Instrumentação (30/10 a 1/11/2013).

b) **Fluxo subsuperficial:** contém um leito composto de pequenas pedras, cascalho, areia ou solo, dando suporte ao crescimento de plantas aquáticas (macrófitas emergentes). O nível da água permanece abaixo da superfície do leito, e os efluentes fluem em contato com as raízes das plantas (VON SPERLING, 2005). O fluxo da água pode ser tanto horizontal (quando a água atravessa o substrato horizontalmente – Figura 4) como vertical (quando há a presença de um meio filtrante constituído por areia ou cascalho – Figura 5) (PARESCHI, 2004; VON SPERLING, 2005).

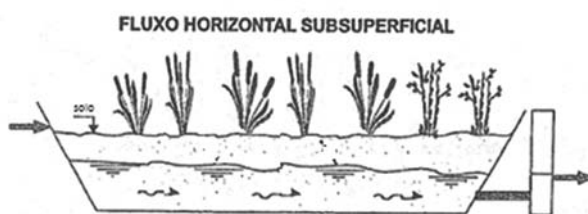


Figura 4. Sistema com macrófitas emergentes com fluxo subsuperficial horizontal (VON SPERLING, 2005).

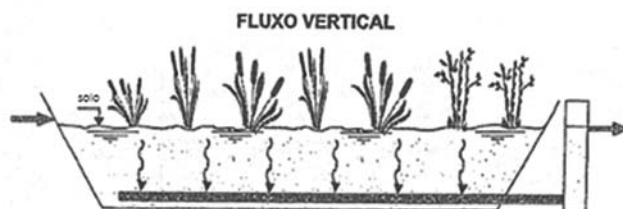


Figura 5. Sistema com macrófitas emergentes com fluxo subsuperficial vertical (VON SPERLING, 2005).

De acordo com Pareschi (2004), nesses sistemas de áreas alagadas construídas, a alta taxa de remoção é causada pela sedimentação de sólidos suspensos e por rápidos processos de decomposição na água e nas camadas superiores dos sedimentos. As bactérias aderidas aos caules das plantas e aos depósitos de húmus são as principais responsáveis pela diminuição da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Na Tabela 1 é apresentado um resumo dos processos gerais que ocorrem em *wetlands* construídas para tratamento de efluentes e, na Tabela 2, os mecanismos de remoção baseados em sistemas de tratamento utilizando macrófitas.

A utilização de alagados artificiais como tratamento de águas residuais tem se intensificado. Segundo Kadlec e Knight (1996), o principal objetivo da utilização desses sistemas é a melhoria da qualidade da água, seguida por objetivos secundários, tais como produção fotossintética, produção de energia, podendo também ser utilizados recreacionalmente, comercialmente e para educação humana (PARESCHI, 2004).

Tabela 1. Processos em áreas alagadas construídas para tratamento de efluentes.

Processo	Comentário
Conversão bacteriana	As conversões tanto aeróbias como anaeróbias são os processos de transformação de componentes mais importantes em <i>wetlands</i> construídas.
Gás absorção/dessorção	O processo onde um gás é capturado por um líquido é a absorção, isto se dá, por exemplo, quando o oxigênio contido na água está abaixo da concentração de saturação; a dessorção é quando o valor de saturação é excedido.
Sedimentação	A sedimentação é acentuada pela floculação e obstruída pela turbulência. Em algumas <i>wetlands</i> , a turbulência é suficiente para distribuir os sólidos em suspensão por toda sua extensão.
Decaimento natural	Ocorrem decaimentos por uma variedade de razões, morte de microrganismos, fotoxidação de certos constituintes orgânicos.
Adsorção	Muitos constituintes químicos de águas residuais tendem a se atar aos sólidos em suspensão, isto associado ao assentamento resulta na remoção da coluna de água destas substâncias.
Volatilização	É o processo onde líquidos e sólidos vaporizam e escapam para a atmosfera. Componentes orgânicos que prontamente volatilizam são conhecidos como VOCs.
Reações Químicas	Importantes reações químicas que ocorrem nas <i>wetlands</i> incluem hidrólise, reações fotoquímicas e de oxidação/redução. Reações de hidrólise ocorrem entre a água e contaminantes. A radiação solar é conhecida como um gatilho para reações químicas. A radiação próxima do UV causa quebras em ampla variedade de compostos orgânicos.

Fonte: (PARESCHI, 2004).

Ainda segundo Bastian e Hammer (1993) citado por Pareschi (2004), as áreas alagadas construídas, em geral, são de baixo custo de implantação, apresentando alta eficiência de melhoria dos parâmetros que caracterizam os recursos hídricos e com grande produção de biomassa que pode ser utilizada na produção de ração animal, energia e biofertilizantes. Assim, o grande interesse nesse tipo de tecnologia é devido ao uso de processos ecológicos de baixa demanda energética e menor uso de processos químicos intensivos.

Tabela 2. Mecanismos de remoção baseados em sistemas de tratamento utilizando macrófitas.

Constituintes das águas residuais	Mecanismo de remoção
Sólidos em suspensão	Sedimentação/Filtração
DBO	Degradação microbiana (aeróbia e anaeróbia) Sedimentação (acumulação de matéria orgânica/lama na superfície dos sedimentos)
Nitrogênio	Amonificação seguida pela nitrificação e desnitrificação microbiana Captura pelas macrófitas Volatilização da amônia
Fósforo	Sorção ao solo (adsorção-precipitação com Al, Fe, Ca e argilominerais) Captura pelas macrófitas
Patógenos	Sedimentação/Filtração Morte natural Radiação UV Excreção de antibióticos a partir de raízes de certas macrófitas

Fonte: Brix (1993) citado por Parechi (2004).

2.2 Efeitos da adição de resíduos orgânicos nas características físico-químicas do solo e reúso de água

Diante da crescente demanda por recursos hídricos, especialmente requeridos pelas práticas agrícolas, aliada à deterioração de sua qualidade devido à disposição inadequada de efluentes, a reutilização dos esgotos sanitários como fonte de água e nutrientes para as atividades agrícolas tem sido apontada como alternativa interessante.

No Brasil, estudos envolvendo o uso de biodigestores têm sido utilizados em duas principais vertentes: tratamento de efluentes e uso energético

do biogás. Existe uma terceira vertente importante relacionada ao uso do efluente para melhorar a fertilidade do solo e, com isso, aumentar a sustentabilidade do sistema produtivo. Assim, o esgoto tratado tem um papel fundamental no planejamento e na gestão sustentável dos recursos hídricos como um substituto para o uso de águas destinadas a fins agrícolas e de irrigação. O uso de biodigestores anaeróbios possibilita esta visão, pois é bastante eficiente, desde que seja bem manejado (DA SILVA et al., 2011).

Ainda conforme os autores, os trabalhos científicos sobre a utilização de esgotos tratados em práticas agrícolas têm demonstrado que sua disposição no solo adiciona uma série de substâncias que podem alterar suas propriedades físicas, químicas e biológicas, afetando, em geral, o desenvolvimento das plantas. Os resíduos de esgotos gerados após tratamento são constituídos essencialmente de água com a presença de minerais e matéria orgânica (MO) suspensa ou dissolvida. Entretanto, em alguns casos, a quantidade relativamente grande de nutrientes, como fosfatos, nitratos e amônio, favorece a eutrofização de corpos d'água, comprometendo a qualidade das águas superficiais e limitando a disposição do efluente tratado no local. A principal vantagem da utilização de efluentes na agricultura reside na recuperação de um recurso de grande importância para a agricultura – a água; além disso, os constituintes desses efluentes são produtos que podem aumentar a fertilidade dos solos por conterem nutrientes essenciais às plantas, em virtude da MO que lhe é adicionada, como a consequente formação de húmus.

Assim, de acordo com Bastos (2003), resumidamente, pode-se inferir que os benefícios da utilização controlada de esgotos sanitários na agricultura são:

- Reciclagem da água, permitindo alívio na demanda e preservação da oferta de água para outros usos;
- Reciclagem dos nutrientes presentes no esgoto sanitário, permitindo economia de insumos (os esgotos sanitários possuem elevada concentração de matéria orgânica e macronutrientes);
- Aumento da produção de alimentos, recuperação de áreas improdutivas e ampliação de áreas irrigadas;
- Minimização do lançamento de esgotos em cursos d'água.

No entanto, como aspectos negativos, a utilização de esgotos sanitários na agricultura se dá por meio da fertirrigação, que consiste no fornecimento conjunto de água e nutrientes às plantas, sendo necessária a compatibilização das taxas de aplicação dos líquidos provenientes de esgotos com as boas práticas agrícolas, o que dificulta por vezes o balanço de nutrientes (BASTOS, 2003; DA SILVA et al., 2012). Outra limitação do uso de efluentes na

agricultura está relacionada com a presença de elevados teores de sais e sólidos inorgânicos dissolvidos, que conferem salinidade à água. Os sais contidos na água podem se acumular na solução do solo em torno da zona radicular, comprometendo a absorção de água pelas plantas. Além disso, elevados teores de sódio podem ocasionar a dissolução dos minerais do solo, notadamente o cálcio, o que provoca a dispersão de minerais de argila e a obstrução dos poros do solo, diminuindo a sua permeabilidade (BASTOS, 2003). Desta forma, fica claro que o uso no solo do efluente tratado em sistemas biodigestores deve ocorrer de forma dosada, devendo ser, portanto, tratado como um fertilizante agrícola (para melhorar a fertilidade do solo), e não como água de irrigação (cuja única função seria repor a umidade ao solo). Nesse caso, a dosagem deve ocorrer pela quantidade de nitrogênio, que é o elemento nutritivo presente em maior quantidade no efluente tratado em biodigestor (DA SILVA et al., 2012).

2.3 Tecnologias para saneamento básico rural desenvolvidas na Embrapa

2.3.1 Jardim Filtrante

O sistema consiste em uma área alagada artificial (*wetland*), o qual representa ecossistemas artificiais com tecnologias que utilizam os princípios básicos da qualidade de água das áreas alagadas naturais, com a finalidade de depurar a água cinza. Esse sistema foi adaptado pelo núcleo de pesquisas da Embrapa a fim de complementar o tratamento de esgotos nas áreas rurais, uma vez que a Fossa Séptica Biodigestora não trata a água cinza.

As áreas alagadas construídas são utilizadas por suas propriedades de remoção e retenção de nutrientes, processamento da matéria orgânica e de resíduos químicos, e redução das cargas de sedimentos descartados nos corpos receptores.

O Jardim Filtrante apresenta como vantagens a facilidade de operação, o baixo custo de implantação e manutenção, além da ausência de gastos com energia elétrica. A biomassa gerada pelas plantas pode ser destinada para alimentação, ração de animais, fertilizantes de solo, construção civil e para outros fins. Uma das desvantagens do sistema é a necessidade de manejo rotineiro das macrófitas (plantas superiores utilizadas na depuração da água).

Conforme Pareschi (2004), áreas alagadas é um termo abrangente usado para definir qualquer área coberta de rasa camada de água durante pelo menos uma parte do ano. O autor constatou em seu estudo a alta eficiência de remoção de nitrogênio, fósforo, DBO, coliformes totais e termotolerantes. As bactérias aderidas aos caules das plantas e aos depósitos de húmus

são as principais responsáveis pela diminuição da DBO. Já as plantas típicas dos alagados (macrófitas emergentes, como *Typha*, *Scirpus* e *Phragmites*) devido à grande capacidade de absorção são responsáveis pela remoção de nitrogênio, fósforo, metais pesados e alguns poluentes como o pentaclorofenol.

O Jardim Filtrante desenvolvido na Embrapa é do tipo de fluxo horizontal subsuperficial. Trata-se de um pequeno lago, impermeabilizado com uma geomembrana de EPDM ou PVC (protegido por uma membrana geotêxtil, do tipo "Bidin"), para evitar que o líquido em tratamento entre em contato direto com solo. As dimensões mínimas do Jardim Filtrante, proposto para uma residência com até cinco moradores, é dada por uma cova com 5 m de comprimento, 2 m de largura e 0,5 m de profundidade. As laterais da cova onde será montado o Jardim Filtrante devem possuir um corte com ângulo 45° (Figura 6). Caso o sistema precise ser redimensionado para atender um número maior de pessoas, deve-se aumentar a área superficial em, pelo menos, 2 m² por habitante, sem alterar a profundidade.

As conexões de entrada e saída ocorrem nas extremidades opostas do Jardim Filtrante, utilizando tubos de esgoto de 100 mm com flanges adaptadas para uso em geomembranas. A entrada ocorre na parte superior do jardim e a saída na parte inferior. Para controlar o nível da água no interior do jardim, recomenda-se o uso de um arranjo de tubos em formato de cachimbo, conhecido popularmente como "monge" (Figura 7), bastante utilizado em tanques escavados para produção de peixe.

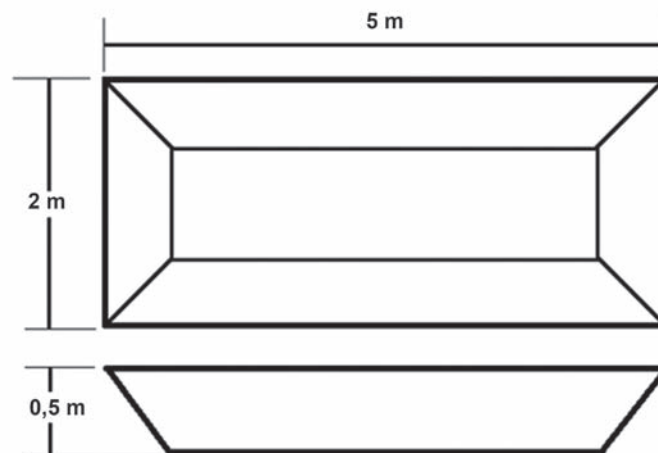


Figura 6. Dimensões propostas para um Jardim Filtrante para residência com até cinco moradores.

A cova, devidamente impermeabilizada com a geomembrana, é então completada com uma camada de 25 cm de altura com pedra britada nº 2. Sobre a pedra britada é colocado uma tela de mosquiteiro e, sobre esta, uma camada de areia grossa de aproximadamente 20 cm. O nível da água no interior do Jardim Filtrante deve ficar de 2 cm a 4 cm abaixo do nível da areia, sendo controlado pela altura do “monge” na saída do sistema (Figura 7A).

Finalizada a instalação do meio filtrante e acertado o nível da água no interior do Jardim Filtrante, serão incorporadas as plantas. São colocadas plantas macrófitas aquáticas utilizadas em paisagismo, para que o ambiente fique visualmente agradável. As plantas podem ser nativas ou não da região, mas que estejam bem adaptadas ao clima local. No estado de São Paulo, por exemplo, são recomendadas plantas como Papiro (*Cyperus papyrus*), Lírio do Brejo (*Hedychium coronarium*), Taboa (*Typha domingensis*), entre outras que apresentam grande crescimento vegetativo, com outras plantas que vão compor o ambiente como Copo de Leite (*Zantedeschia aethiopica*), Inhamé (*Alocasia*), Helicônias (*Heliconiaceae*), entre outras. Com o passar do tempo, o pólen de outras plantas naturalmente será inserido no sistema (vento, pássaros, insetos, etc) e estas deverão ser manejadas ao gosto do usuário. É interessante que exista biodiversidade para que contaminantes e nutrientes sejam melhor absorvidos pelas diferentes plantas. Deve-se notar também que o processo de tratamento não ocorre somente pelas plantas, mas também pelos microrganismos que se multiplicam e que serão mais numerosos em quantidade e variedade, quanto maior for a biodiversidade de plantas.

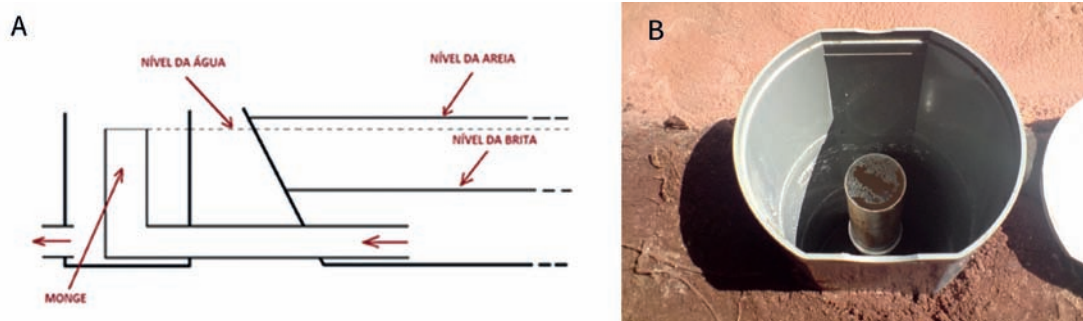


Foto: Wilson T. L. da Silva.

Figura 7. (A) Detalhes da instalação do controlador de nível do Jardim Filtrante (monge) e (B) foto de um sistema instalado.

Antes do esgoto ser inserido no Jardim Filtrante em si, é necessário que seja feito um tratamento prévio para retirada de sólidos decantáveis e gordura. Para isso, são instalados, previamente ao jardim, uma caixa de retenção (decantação) de sólidos, que nada mais é que uma caixa d'água de 100 L, e uma caixa de gordura. Estes dois processos simples melhoram muito a eficiência do Jardim Filtrante, já que retiram boa parte dos sólidos decantáveis e suspensos, além de aumentar consideravelmente o tempo de vida útil do Jardim Filtrante. Tanto a caixa de retenção de sólidos quanto a caixa de gordura devem ser limpas a cada 3 meses para retirada do material retido. Estes materiais sólidos devem ser compostados (CONSELHO..., 2006) ou descartados em coleta de lixo urbano. A Figura 8 apresenta um esquema, e a Figura 9, uma foto de um Jardim Filtrante montado.

As plantas do Jardim Filtrante devem ser manejadas para evitar excesso de proliferação. Isso é importante, pois o excesso de raízes pode entupir os poros do jardim, diminuindo a sua eficiência. O meio filtrante (areia e brita) deverá ser limpo em algum momento, pois com o passar dos anos, ocorre o acúmulo de sólidos, dificultando a passagem do líquido no sistema. Quando isso ocorrer, todo o material deve ser retirado, a brita lavada e a areia substituída, com posterior recolocação dos componentes novamente no sistema. Não será necessária a remoção ou substituição da geomembrana, a não ser que seja observado algum vazamento. Recomenda-se somente a substituição do Bidin colocado logo acima da geomembrana.

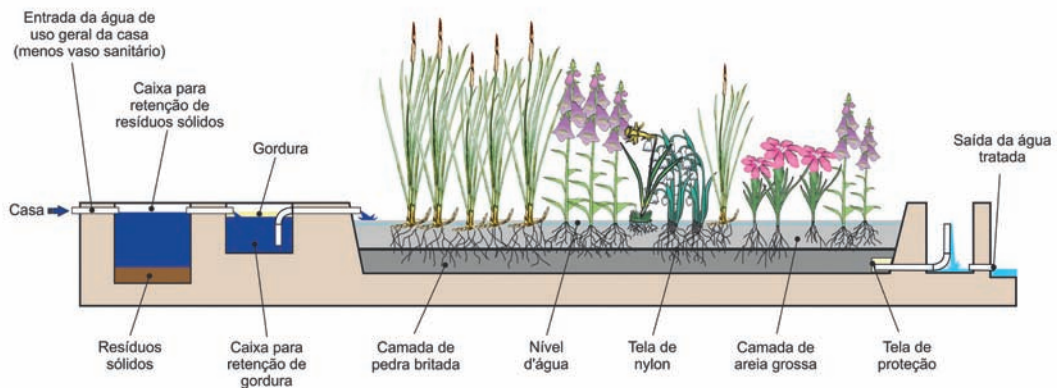


Figura 8. Representação esquemática de um Jardim Filtrante.



Foto: Pedro Hernandes.

Figura 9. Jardim Filtrante instalado no Sítio São João, em São Carlos, SP.

2.3.1.1 Filtro anaeróbio adjacente ao Jardim Filtrante

Como o Jardim Filtrante possui uma capacidade volumétrica útil limitada a aproximadamente 20% do volume total da cova, o tempo de permanência da água a ser tratada pode ser muito curto em função de grandes volumes depositados, principalmente no caso de máquinas de lavar roupa. Para equalizar melhor o fluxo, é sugerido no final do sistema, o uso de um filtro anaeróbio, composto basicamente de um pequeno reservatório (70 L a 100 L), preenchido com brita número 1. O fluxo é ascendente, ou seja, o líquido é inserido na parte inferior do sistema e seu descarte na parte superior. Desta forma, bactérias e leveduras se fixam na superfície das pedras, formando um biofilme, que faz a depuração final da água, em um fluxo relativamente constante (VON SPERLING, 2005). A Figura 10 apresenta o esquema do filtro anaeróbio utilizado.

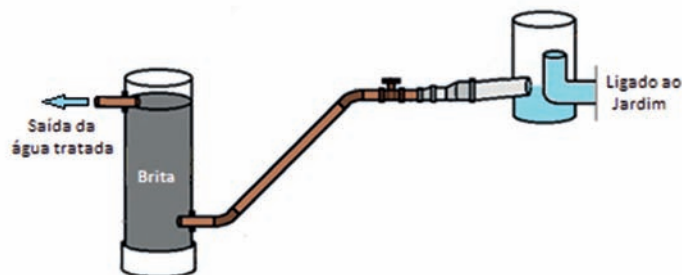


Figura 10. Esquema representativo da instalação de um filtro anaeróbio na saída do Jardim Filtrante.

2.3.1.2 Análise da eficiência do Jardim Filtrante

Visualmente, o efluente tratado é bastante diferente do não tratado. Sua coloração é límpida (Figura 11), sem materiais grosseiros e sem odores desagradáveis. O Jardim Filtrante proposto se mostra bastante eficiente na remoção de parâmetros como turbidez, por exemplo, proporcionando valores relativamente constantes no efluente tratado. A taxa de remoção média de turbidez está em 64,6% na saída do monge (ponto 2) e 70,6 % na saída do filtro anaeróbio (ponto 3), quando comparados com os valores de entrada (ponto 1). A Figura 12 mostra o gráfico com resultados de turbidez em função em diferentes coletas e nos diferentes pontos do Jardim Filtrante.

A água cinza não tratada possui também uma leve acidez, o que faz com que o pH do meio seja menor que 6 na entrada do Jardim Filtrante. O tratamento no Jardim Filtrante corrige o pH para valores mais próximos de 7, em função principalmente da liberação dos exsudatos radiculares das plantas, bem como da atividade microbiana, que tende a quebrar as estruturas ácidas, gerando acetatos e, possivelmente, metano nas condições de anaerobiose em que o líquido se encontra (PARESCHI, 2004). Os resultados mostram que este efeito ocorre no interior do Jardim Filtrante, sendo pouco influenciado pelo filtro anaeróbio. A Figura 13 apresenta os valores de pH encontrados na entrada e saída do sistema.

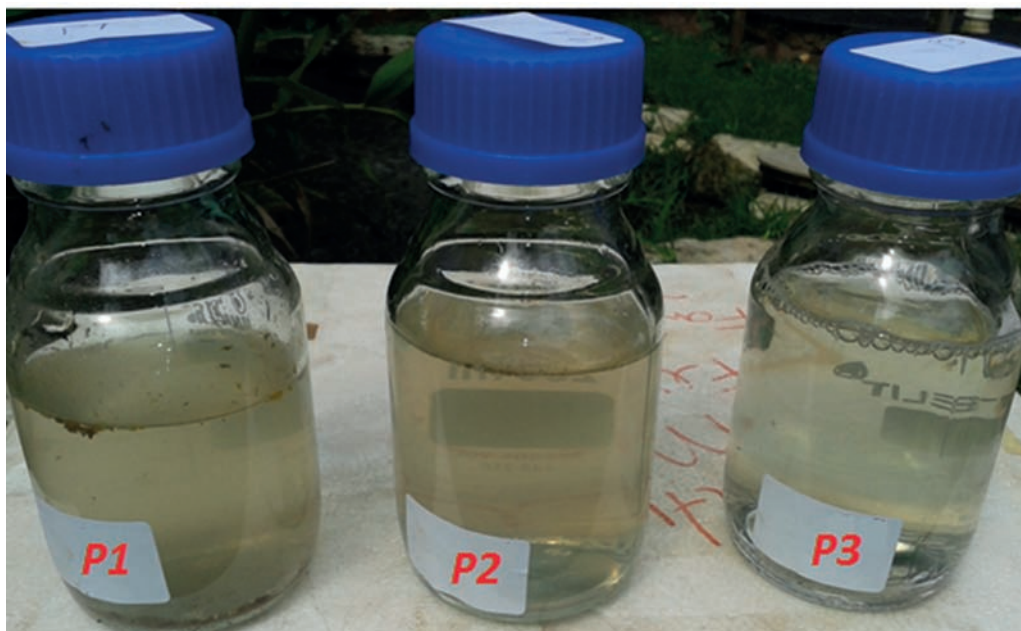


Foto: Wilson T. L. da Silva.

Figura 11. Aspecto visual do líquido nos diferentes pontos do Jardim Filtrante. P1: Caixa de retenção de sólidos (líquido não tratado). P2: Saída do Jardim Filtrante (monge) e P3: Saída do Filtro Anaeróbio.

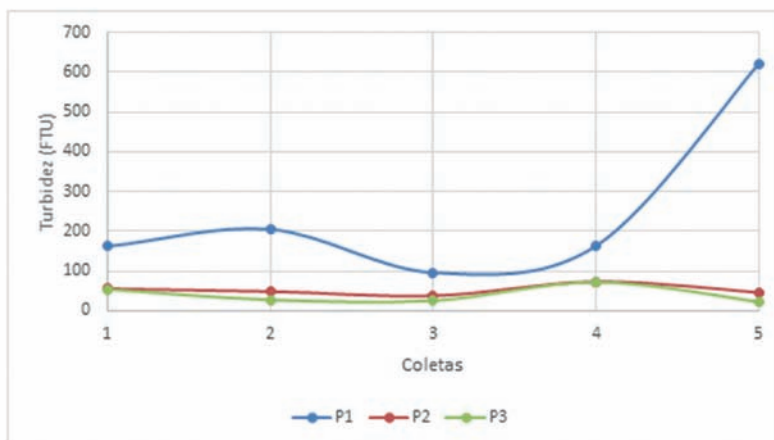


Figura 12. Variação da turbidez nos diferentes coletas e em diferentes pontos. P1: Caixa de retenção de sólidos. P2: Saída do Jardim Filtrante (monge) e P3: Saída do Filtro Anaeróbio.

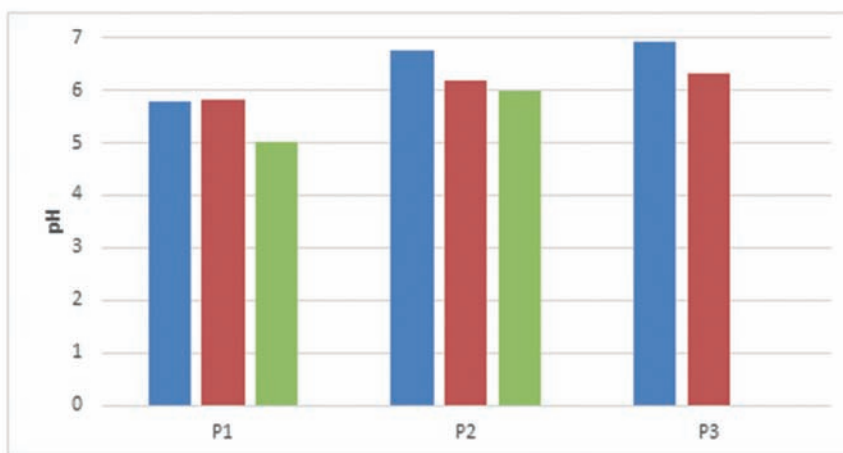


Figura 13. Variação do pH nas diferentes coletas e em diferentes pontos. P1: Caixa de retenção de sólidos. P2: Saída do Jardim Filtrante (monge) e P3: Saída do Filtro Anaeróbio. As diferentes cores indicam os valores médios das coletas em diferentes momentos: azul: Jul. a Dez./ 2013; vermelho: Jan. a Jun./ 2013; verde: Jul. a Dez./ 2012 (neste período, não havia o filtro anaeróbio instalado).

Com relação à presença de coliformes, indicadores da contaminação microbológica das águas, nota-se uma quantidade relativamente alta na concentração de coliformes totais, que não significam problema de ordem sanitária, mas apenas contato em algum momento com fonte de coliformes, como roupas, banho, etc. O problema maior poderia residir se ocorresse uma quantidade elevada de coliformes termotolerantes, que efetivamente podem transmitir doenças ao homem. Os valores apresentados na Tabela 3 mostram que a quantidade de coliformes termotolerantes na água cinza não tratada já era relativamente pequena, não representando grandes problemas de ordem sanitária. Mesmo assim, o Jardim Filtrante é capaz de reduzir a presença destes patógenos. O filtro anaeróbio também ajuda no processo de remoção de coliformes totais.

A água cinza tratada pelo Jardim Filtrante apresenta quantidades muito baixas de elementos metálicos potencialmente tóxicos (Pb, Cd, Mn, Zn) e sais, além de nitrogênio e fósforo (valores não apresentados), possuindo qualidade para lançamento direto em cursos d'água, conforme preconiza a resolução do Conama nº 430 (CONSELHO..., 2011). Os resultados apresentados neste capítulo mostram que a decisão de separar o esgoto gerado na residência mostrou-se correta, possibilitando reúso futuro da água tratada

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

para fins menos nobres, como limpeza de áreas comuns e pátios, bem como potencial uso controlado em irrigação.

Tabela 3. Eficiência na remoção bacteriológica da água cinza pelo Jardim Filtrante. P1: Caixa de retenção de sólidos. P2: Saída do Jardim Filtrante (monge) e P3: Saída do Filtro Anaeróbio. As coletas 1 e 2 foram realizadas nos meses de outubro e novembro/2013, respectivamente. Método: placa Petrifilm.

	Coleta 1		Coleta 2	
	Col. Totais	Col. Term.	Col. Totais	Col. Term.
Ponto 1 (UFC*/100 mL)	$3,6 \times 10^5$	13	$3,2 \times 10^4$	50
Ponto 2 (UFC*/100 mL)	$1,1 \times 10^5$	7	$4,0 \times 10^4$	23
Ponto 3 (UFC*/100 mL)	$5,6 \times 10^4$	0	$7,0 \times 10^3$	20
Remoção (%)	84,4	100	78,3	60

*UFC= Unidade formadora de colônia

2.3.2 Fossa Séptica Biodigestora

Visto que os sistemas de saneamento básico no Brasil não são suficientes para suprir a demanda da população, especialmente na área rural, além do potencial risco de contaminação de águas subterrâneas e proliferação de doenças, é necessário um método alternativo para viabilizar o tratamento de esgoto doméstico. Assim, foi desenvolvido pela Embrapa Instrumentação, o sistema de Fossa Séptica Biodigestora, o qual possibilita também a produção de efluentes tratado para uso no solo como fertilizante.

Esse sistema consiste em um tratamento biológico do esgoto por ação de digestão fermentativa, utilizando-se de esterco de ruminantes como meio inoculante de bactérias anaeróbias. O sistema evita a proliferação de doenças veiculadas pela água poluída por esgoto doméstico (NOVAES et al., 2002, 2006; FAUSTINO et al.; 2007). A digestão anaeróbia, a qual está presente na Fossa Séptica Biodigestora, é um processo que ocorre na ausência de oxigênio e transforma diversas formas de matéria orgânica complexa (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples (como dióxido de carbono e metano), bem como matéria orgânica solúvel, pelo metabolismo de um consórcio de diferentes microrganismos.

Segundo Ruiz (1992), o esterco de ruminantes fresco apresenta uma série de bactérias adaptadas às condições anaeróbias. Estas bactérias irão atuar no sentido de degradar resíduos que o nosso trato intestinal não é capaz, como as fibras por exemplo, aumentando a eficiência, principalmente na remoção de sólidos. A Tabela 4 apresenta os principais microrganismos existentes no esterco de bovinos que atuam em simbiose na degradação dos substratos encontrados nas fezes humanas (carboidratos, proteínas, gorduras, entre outros).

O dimensionamento do sistema permite que o material depositado nas caixas fermente por no mínimo 20 dias, período suficiente para uma completa digestão (NOVAES et al., 2006), permitindo que o efluente possa ser utilizado como um adubo orgânico em plantações a custo praticamente zero.

Tabela 4. Bactérias presentes no rúmen bovino.

Tipo de Bactéria	Nome
Celulolíticas	<i>Bacteroides succinogenes</i> , <i>Ruminococcus flavefaciens</i> , <i>Ruminococcus albus</i> , <i>Ruminococcus</i> , <i>Butyrivibrio fibrisolvens</i>
Hemicelulolítica	<i>Butyrivibrio fibrisolvens</i> , <i>Bacteroides ruminicola</i> , <i>Ruminococcus sp</i>
Pectinolítica	<i>Butyrivibrio fibrisolvens</i> , <i>Bacteroides ruminicola</i> , <i>Lachnospira multiparus</i> , <i>Succinivibrio dextrinosolvens</i> , <i>Treponema bryantii</i> , <i>Streptococcus bovis</i>
Amilolítica	<i>Bacteroide amylophilus</i> , <i>Streptococcus bovis</i> , <i>Succimimonas amyloítica</i> , <i>Bacteroide ruminicola</i>
Ureolítica	<i>Succinivibrio dextrinosolvens</i> , <i>Selenomonas sp</i> , <i>Bacteroide ruminicola</i> , <i>Ruminococcus bromii</i> , <i>Butivibrio sp</i> , <i>Treponema sp</i>

Fonte: Ruiz (1992).

Ainda de acordo com Novaes et al. (2006), conforme a Figura 14, o sistema modular básico, para até cinco residentes, é composto por três caixas em sequência, de cimento amianto ou fibra de vidro de 1.000 litros cada, encontradas no comércio, conectadas exclusivamente ao vaso sanitário (o restante do esgoto da residência não apresenta potencial patogênico, e deverá ser encaminhado para o Jardim Filtrante). As duas primeiras caixas

são denominadas de módulos de fermentação, sendo nestas caixas onde ocorre a fermentação anaeróbia. A última caixa serve para armazenar o efluente tratado, que será posteriormente utilizado na agricultura. Para o redimensionamento do sistema, no caso de um número maior de moradores, o volume total dos módulos de fermentação deve ser calculado como sendo 1 m^3 para cada 2,5 moradores. Ou seja, o volume total dos módulos de fermentação para uma residência com 6 ou 7 moradores, deve ser de 3 m^3 (três caixas de 1.000 L, além do módulo de armazenamento de 1.000 L); para 8 a 10 moradores, deve ser de 4 m^3 (quatro caixas de 1.000 L ou duas caixas de 2.000 L, além do módulo de armazenamento, que pode ser de 1.000 L ou 2.000 L); e assim, proporcionalmente.

Segundo Novaes et al. (2006), o subproduto gerado pelo sistema tem sido utilizado como fonte de adubação orgânica, cuja composição química modifica a fertilidade do solo, sendo esta comparável com o efeito de adubação química inorgânica do tipo NPK. Ainda de acordo com Faustino (2007), após o tratamento, o efluente gerado pode ser disposto em solo. Dentre os principais sistemas de disposição de águas residuais no solo (irrigação, infiltração/percolação e escoamento à superfície) a fertirrigação de culturas tem sido o método mais acessível (FEIGIN et al., 1991 citado por FAUSTINO, 2007) e eficiente (DARWISH et al., 1999 citado por FAUSTINO, 2007), particularmente, nos países em desenvolvimento onde não há uma política para o custo de tratamento das águas residuais (FRIEDEL et al., 2000 citado por FAUSTINO, 2007).

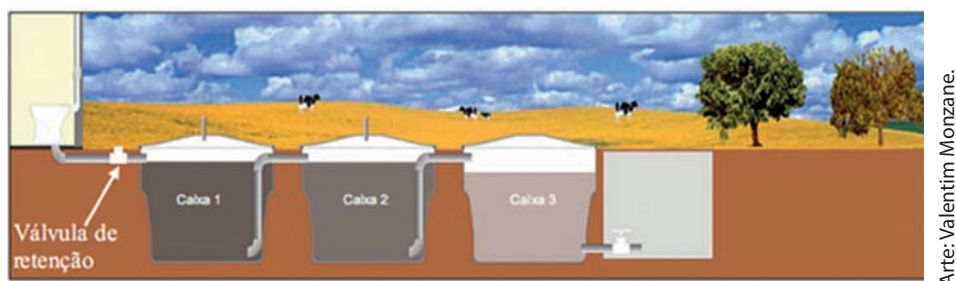


Figura 14. Esquema do sistema de Fossa Séptica Biodigestora (FAUSTINO, 2007).

2.3.2.1 Análise da eficiência da Fossa Séptica Biodigestora

Diversas são as análises recomendadas para avaliação da eficiência de um biodigestor (DA SILVA et al., 2011), sendo somente apresentadas algumas neste capítulo, para que o leitor possa observar alguns critérios de eficiência da Fossa Séptica Biodigestora.

Na Tabela 5 seguem os resultados referentes às determinações do pH das amostras de líquido coletados na primeira e última caixas do sistema.

Tabela 5. Valores de pH nos pontos de amostragem da Fossa Séptica Biodigestora.

Coleta	pH	
	P1	P2
1	8,2	8,1
2	8,1	8,0

Nota: As coletas ocorreram no primeiro semestre do ano de 2013.

Percebe-se que os valores de pH no ponto 1 (primeira caixa) são muito similares aos valores que ocorrem no ponto 2 (última caixa). De modo geral, verifica-se que o pH varia pouco entre cada ponto de amostragem, apresentando características ligeiramente alcalinas.

Geralmente, os valores de pH em um biodigestor gira em torno de 7. No caso do líquido da Fossa Séptica Biodigestora, provavelmente pela concentração de íon amônio (NH_4^+) proveniente da degradação biológica da ureia contida na urina, tem esta característica alcalina. Alguns outros sais de ácidos fracos (acetato, formiato, propionato, etc.) também podem colaborar para esta característica. Este é um aspecto interessante porque o efluente tratado, quando aplicado no solo como fertilizante, irá atuar corrigindo ligeiramente a acidez do solo, melhorando, desta forma, seus aspectos agrícolas.

A turbidez é outro parâmetro muito importante a ser analisado, pois tem uma relação direta com os sólidos suspensos e coloides presentes no efluente. Analisando-se o ponto 1 (primeira caixa do sistema), nota-se que os valores variaram entre coletas diferentes (Figura 15). Essas variações observadas na primeira caixa são coerentes, uma vez que o afluente é o esgoto bruto do aparelho sanitário da residência, além de receber esterco bovino fresco a cada mês. Assim, é previsível que haja flutuações nos valores de turbidez nesse ponto. Percebe-se que no ponto 2 (última caixa do sistema), há um comportamento semelhante quanto à turbidez, sendo que praticamente não há variação nos valores desse parâmetro, mostrando que o sistema funciona de forma bastante estável.

Comparando-se ambos os pontos, pode-se inferir que o sistema está estabilizado, uma vez que, embora haja variações nos valores de turbidez no ponto 1 (entrada do sistema), quando se analisa o ponto 2 (saída do sistema), percebe-se que as variações são menores. Na Tabela 6, são apresentados os valores de eficiências de remoção de turbidez da Fossa Séptica Biodigestora, os quais corroboram a estabilidade do sistema.

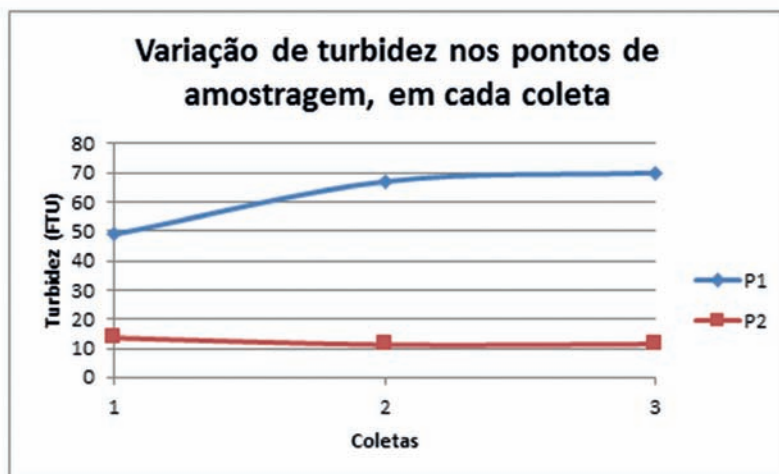


Figura 15. Variação de turbidez nos pontos de amostragem (P1 e P2) em cada coleta.

Tabela 6. Valores de eficiência de remoção de turbidez da Fossa Séptica Biodigestora.

Coleta	Eficiência (%)
	Fossa
1	72,21
2	83,18
3	83,56
Média	79,65

Nota-se que a eficiência média na remoção da turbidez obtida pela Fossa Séptica Biodigestora é bastante elevada (79,65%) e, de certa forma, não variou muito em cada coleta analisada. É importante frisar que o efluente tratado pela Fossa Séptica Biodigestora, apesar de possuir baixa turbidez, possui uma cor característica castanho-amarelada, proveniente, principalmente da matéria orgânica solúvel presente no líquido. A Figura 16 mostra uma imagem referente à coloração dos pontos de amostragem da Fossa.

A condutividade elétrica (CE) é outro parâmetro importante de analisar, principalmente do ponto de vista da reciclagem da água. Este é um parâmetro que está relacionado de forma direta com a concentração de sais dissolvidos no meio. Segundo a resolução número 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONSELHO..., 2005), que classifica a qualidade das águas, uma água é considerada doce se a concentração de sais estiver

abaixo de $0,5 \text{ g kg}^{-1}$, salobra se a salinidade estiver entre $0,5$ e 30 g kg^{-1} , e salgada se for maior que 30 g kg^{-1} .



Figura 16. Coloração das amostras da Fossa Séptica Biodigestora nos pontos de amostragem (P1 e P2, respectivamente).

A Tabela 7 apresenta resultados de condutividade elétrica de amostras coletadas no primeiro semestre de 2013. Os valores de salinidade foram obtidos utilizando o método da Unidade Prática de Escala (*Practical Salinity Scale – 1978* ou PSS-78), escala esta que relaciona a CE com a concentração de sais de um meio (UNESCO, 1981). Para obter a salinidade a partir do valor da condutividade medida, é usada a seguinte equação empírica:

$$S = 0,0080 - 0,1692 K_{15}^{1/2} + 25,3851 K_{15} + 14,0941 K_{15}^{3/2} - 7,0261 K_{15}^2 + 2,7081 K_{15}^{5/2} \quad (1)$$

Onde K_{15} é a razão da CE da amostra pela CE de uma solução de cloreto de potássio contendo $32,4356 \text{ g kg}^{-1}$ a uma temperatura de 15°C e pressão de 1 atm . Nestas condições, o valor aproximado da solução padrão de cloreto de potássio é 50 mS cm^{-1} . Quando K_{15} é igual a 1 , então $S = 35$, que é o valor médio da salinidade da água oceânica.

Tabela 7. Valores de Condutividade Elétrica e Salinidade aproximada no líquido contido na primeira (P1) ou última (P2) caixas da Fossa Séptica Biodigestora.

Coleta	Condutividade Elétrica (mS cm ⁻¹)		Salinidade (g kg ⁻¹)	
	P1	P2	P1	P2
1	2,65	2,67	1,47	1,48
2	2,16	2,72	1,18	1,51
3	2,49	2,51	1,37	1,39

Os resultados de condutividade elétrica e salinidade mostram que o efluente tratado da Fossa Séptica Biodigestora possui características de água salobra. Os valores de salinidade não variam muito, comparando-se os pontos 1 e 2 de amostragem. Isso mostra que a Fossa Séptica Biodigestora não é um bom sistema para retirada de sais, fato que já é esperado para um biodigestor (DA SILVA et al., 2011). Os sais presentes no líquido são oriundos das excretas humanas e esse fato limita o uso do efluente tratado do ponto de vista agrícola. A água salobra não pode ser utilizada indiscriminadamente como água de irrigação, pois o excesso de sais pode, além de salinizar, desestabilizar os colóides de argila e entupir os poros do solo, causando degradação (DA SILVA et al., 2012). Entretanto, a salinidade observada não pode ser considerada excessiva, fato que mostra que o uso dosado, como fertilizante, não trará problemas tanto do ponto de vista sanitário, quanto no uso e preservação do solo.

O melhor indicador de eficiência de um sistema de tratamento de esgoto, sem dúvida, é a avaliação de coliformes termotolerantes. Através desta análise é possível avaliar se a Fossa Séptica Biodigestora está funcionando de maneira adequada do ponto de vista de descontaminação microbiológica. A Tabela 8 mostra os resultados para avaliação de redução de coliformes totais e coliformes termotolerantes, comparando-se o início e o final do processo de biodigestão.

Os resultados mostram que a Fossa Séptica Biodigestora não elimina por completo os coliformes presentes no esgoto, apesar de reduzir de forma bastante considerável este número. A presença de coliformes termotolerantes pode implicar em alguma patogenicidade do líquido tratado, caso não seja corretamente manejado. Também impede que o líquido tratado seja descartado diretamente em cursos d'água sem passar por um processo complementar de depuração, como uma cloração, por exemplo. Fica claro, portanto, a necessidade de luvas no manuseio do efluente para evitar algum risco de contaminação, mesmo que este seja considerado baixo.

Tabela 8. Variação da concentração de coliformes no início e no final da Fossa Séptica Biodigestora e do Jardim Filtrante
Método: Placa Petrifilm.

Ponto de Coleta	Coliformes Totais (UFC/ 100 mL)			
	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4
1	$6,4 \times 10^6$	$6,6 \times 10^5$	$9,5 \times 10^5$	$8,0 \times 10^6$
2	$< 1,5 \times 10^4$	$< 1,5 \times 10^3$	$7,8 \times 10^3$	$3,8 \times 10^4$
Eficiência na remoção (%)	> 99,8	> 97,7	99,2	99,5
	Coliformes Termotolerantes (UFC/100mL)			
	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4
1	$5,5 \times 10^6$	$1,0 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$5,3 \times 10^6$
2	$< 1,5 \times 10^4$	$< 1,5 \times 10^3$	$4,4 \times 10^3$	$2,5 \times 10^4$
Eficiência na remoção (%)	> 99,7	> 98,5	96,3	99,5

Os coliformes que ainda restaram no efluente tratado serão eliminados quando o líquido for utilizado como biofertilizante no solo. Esta propriedade é bastante conhecida pela engenharia sanitária, sendo o solo um meio considerado adequado para a depuração (tratamento terciário) da água oriunda de tratamentos de esgoto (HAIG, 2011). Assim, a recomendação do uso do efluente tratado pela Fossa Séptica Biodigestora alia dois aspectos importantes que são a depuração do líquido pelo solo com o uso dos nutrientes contidos para fins de fertilidade agrícola, conforme será apresentado na sequência.

2.3.2.2 Uso do efluente tratado como fertilizante agrícola

Conforme já descrito anteriormente, o uso do líquido tratado pela Fossa Séptica Biodigestora no solo para fins agrícolas é um complemento do tratamento realizado pelo biodigestor, sendo, do ponto de vista sanitário, considerado uma etapa terciária no tratamento (HAIG, 2011). Até o momento da publicação deste livro, não existe uma norma brasileira que trate do uso agrícola de efluente de esgoto tratado (EET) em irrigação ou fertilização de solo. Apesar disso, é possível a recomendação de uso segundo algumas premissas, calcadas em resultados de projetos realizados no Brasil. Alguns técnicos, de forma errônea, utilizam a resolução do Conama nº 430/2011 (CONSELHO...

2011), como referência para uso agrícola do efluente tratado. Entretanto, os parâmetros desta resolução são válidos para o controle da qualidade do efluente o para uso direto de cursos d'água para irrigação, fato que não ocorre quando da aplicação no solo.

O mais importante documento brasileiro que trata da reciclagem agrícola do EET foi elaborado pelo Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (Prosab), financiado pela Finep, cujos objetivos principais visavam não só melhorias nos sistemas de coleta, tratamento e disposição de resíduos sólidos e esgoto, mas também propostas sobre como reciclar estes resíduos. Um dos documentos apresentados discute justamente a reciclagem do EET para fins agrícolas (FLORÊNCIO et al., 2006), sendo utilizado como referência no trabalho de reciclagem agrícola do efluente tratado pela Fossa Séptica Biodigestora.

Segundo as diretrizes do Prosab, dependendo das características do efluente tratado, o líquido pode ser utilizado em (i) irrigação irrestrita, com uso em qualquer tipo de cultura ou (ii) irrigação restrita, pela qual o efluente apresenta características remanescentes de contaminação microbiana, podendo assim ser utilizado em irrigação superficial ou por aspersão de qualquer cultura que não seja ingerida crua, incluindo culturas alimentícias ou não alimentícias, forrageiras, pastagens e árvores. Na irrigação restrita, o efluente deve ter uma quantidade de coliformes termotolerantes igual ou inferior a 10^4 UFC/ 100 mL e até um ovo viável de helminto por litro de efluente tratado. Parâmetros como Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Sólidos Suspensos Totais (SST) não têm valores limites para uso do líquido como fertilizante.

O efluente tratado que sai da Fossa Séptica Biodigestora possui uma quantidade de coliformes totais média com valor abaixo de 10^4 UFC/ 100 mL, que a torna viável para uso em irrigação restrita, conforme proposto pelo PROSAB. Entretanto, recomendações adicionais são feitas no manejo do líquido, em função das suas características físico-químicas, evitando-se desta maneira efeitos indesejáveis:

- 1- Devido às suas características de salinidade, EET pela Fossa Séptica Biodigestora não deve ser utilizado como água de irrigação, mas sim como fertilizante,
- 2- O uso deve ocorrer de maneira dosada, respeitando a necessidade da cultura, geralmente pela quantidade de nitrogênio, elemento nutritivo presente em maior quantidade,
- 3- O EET não deve ser a única fonte de água para a cultura,
- 4- O uso do efluente tratado como fertilizante deve ocorrer somente no solo,
- 5- Não usar o efluente tratado em fertilização foliar,

- 6- Não usar sistema de aspersão na irrigação, para evitar a dissipação de aerossóis,
- 7- Não utilizar o efluente tratado em hortaliças ou outras culturas que sejam ingeridas cruas,
- 8- Não usar o efluente em áreas de preservação permanente,
- 9- O manuseio do efluente deve ocorrer com o uso de luvas, calças e calçados fechados.

De maneira geral, o efluente tratado pela Fossa Séptica Biodigestora possui, do ponto de vista do uso agrícola, as características gerais citadas na Tabela 9.

Tabela 9. Características gerais médias do efluente de esgoto tratado pela Fossa Séptica Biodigestora, para fins de fertilidade no solo (valores aproximados*).

pH	8,0
Nitrogênio Total (mg L⁻¹)	500
Fósforo Total (mg L⁻¹)	50
Potássio (mg L⁻¹)	100
Carbono (mg L⁻¹)	240

* Os valores irão variar em função do número de usuários, temperatura, quantidade de esterco fresco no sistema etc.

A dosagem recomendada de uso do EET pela Fossa Séptica Biodigestora dependerá de alguns aspectos, como a necessidade nutricional da cultura, a fertilidade do solo, o período vegetativo da cultura, entre outros. Um engenheiro agrônomo pode recomendar o uso de maneira adequada.

O uso do efluente tratado, no médio e longo prazo, irá beneficiar a fertilidade do solo segundo diversos critérios. O primeiro efeito está relacionado à acidez do solo. Como o efluente possui característica ligeiramente alcalina (Tabela 9), seu uso continuado tenderá a aumentar o valor do pH dos solos ácidos, muito comuns no Brasil e regiões de clima tropical. Estudos mostram que o uso do efluente pode aumentar em até duas unidades o pH do solo (FAUSTINO, 2007). Geralmente, o pH se estabiliza em valores próximos de 6, dependendo das características do solo e da taxa de aplicação. Assim, o uso do EET pela Fossa Séptica Biodigestora possibilita dois efeitos importantes, a correção do pH do solo e a maior absorção de fósforo pela planta, devido justamente à esta correção (MELO et al., 2009). Entretanto, o efeito corretivo do pH não é durável como o que ocorre quando da aplicação de calcário, sendo perdido caso ocorra descontinuidade de aplicação.

O efluente tratado possui também uma quantidade não desprezível de matéria orgânica solúvel (MOS), que confere a cor amarronzada do líquido, e possui propriedades interessantes como condicionadora de solo. Esta MOS não pode ser considerada húmus, pois ainda se encontra em processo de estabilização química e microbiana. Este fato é benéfico, pois a MOS vem acompanhada de elementos nutritivos metálicos, bem como fósforo e nitrogênio, que serão liberados ao solo quando da degradação da matéria orgânica, tornando-os assim disponíveis para as plantas. O material orgânico que não for degradado será então incorporado ao húmus do solo (MARTINETO et al., 2009).

O mais importante papel fertilizante do EET pela Fossa Séptica Biodigestora é devido aos nutrientes contidos no líquido. Além de nitrogênio, fósforo e potássio, cujas quantidades estão descritas na Tabela 9, o líquido tratado apresenta também uma série de micronutrientes como cobre, manganês, magnésio, zinco etc., conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Composição média de elementos nutrientes e sódio presentes no efluente tratado pela Fossa Séptica Biodigestora.

Elemento	Concentração
K (mg L ⁻¹)	123,0 ± 5,0
P (mg L ⁻¹)	50,1 ± 2,5
Ca (mg L ⁻¹)	28,5 ± 1,6
Mg (mg L ⁻¹)	10,6 ± 0,4
Fe (µg L ⁻¹)	466 ± 106
Mn (µg L ⁻¹)	77 ± 3
Zn (µg L ⁻¹)	190 ± 23
Cu (µg L ⁻¹)	70 ± 13
Na (mg L ⁻¹)	231,0 ± 12,0

Fonte: Faustino (2007).

Com a aplicação controlada do EET, ocorrerá o aumento da fertilidade do solo, sendo este efeito mais visível quanto mais empobrecido for o solo em termos nutricionais. Solos com características mais arenosas ou de textura média, com baixa capacidade natural de retenção de nutrientes, tenderão a fornecer respostas mais rápidas ao uso do efluente tratado, entretanto, da mesma forma, perderão com facilidade os nutrientes incorporados, seja por

lixiviação pela água da chuva ou mesmo pelo excesso de aplicação do líquido. Solos com características argilosas tenderão a oferecer respostas mais lentas e duradouras. A planta trará em pouco tempo uma resposta visual de boa saúde nutricional, com folhas mais verdes e homogêneas. Como exemplo, a Figura 17 mostra o aspecto visual de bananeira fertilizada ou não, exclusivamente com o efluente tratado pela Fossa Séptica Biodigestora.



Foto: Wilson T. L. da Silva.

Figura 17. Comparação do aspecto visual de uma planta fertilizada com o EET da Fossa Séptica Biodigestora (esquerda) com uma não fertilizada (direita). As plantas possuem a mesma idade. A planta fertilizada recebeu uma dose de 50 L de efluente tratado a cada mês e a não fertilizada a mesma quantidade em água.

Entretanto, deve ser controlada a dose de aplicação para evitar contaminação. Em solos arenosos, um grande volume de aplicação pode acarretar em lixiviação do excesso de líquido para camadas mais profundas do solo, podendo levar a um arraste de nutrientes para o lençol freático. Solos mais argilosos, por outro lado, com a aplicação em excesso de efluente podem sofrer um acúmulo de sais, principalmente derivados do sódio que está presente em quantidade relativamente grande no líquido (Tabela 10), levando a um processo conhecido como sodização (DA SILVA et al., 2012). A salinização de solos pode ocorrer em outros casos, principalmente quando

do manejo inadequado da irrigação, comprometendo a produtividade. Entretanto, o uso controlado e dosado do efluente tratado pela Fossa Séptica Biodigestora tem levado a uma série de benefícios de fertilidade e produtividade, não tendo sido relatados efeitos adversos ou de contaminação do solo.

3. Considerações finais

A instalação dos sistemas de saneamento básico na área rural (Fossa Séptica Biodigestora e Jardim Filtrante) deve ser incentivada, visando à melhoria das condições de saneamento básico da área rural brasileira. A simplicidade de instalação e manutenção atrelada a custos relativamente acessíveis são fatores que favorecem a adoção por parte da população, mesmo em regiões mais isoladas.

Devido à quantidade relativamente elevada de nitrogênio e fósforo, o descarte do efluente tratado da Fossa diretamente em cursos d'água não é recomendado, tendo como alternativa o uso agrícola como fertilizante para o solo. A principal vantagem da utilização de efluentes na agricultura reside na recuperação de um recurso de grande importância para a agricultura – a água; além disso, os constituintes desses efluentes são produtos que podem aumentar a fertilidade do solo por conterem nutrientes essenciais às plantas, bem como matéria orgânica presente, cuja degradação proporcionará a disponibilização mais controlada de nutrientes.

O efluente do Jardim Filtrante apresenta concentrações bem inferiores de N e P em comparação ao efluente da Fossa Séptica Biodigestora. Ainda, conforme os limites estabelecidos pela Resolução Conama 430/2011, a qual dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes, a concentração de N no efluente tratado pelo Jardim Filtrante está adequada. Além disso, apresenta pH levemente ácido, tendendo à neutralidade, turbidez relativamente baixa e concentrações de metais inferiores às aquelas da Resolução. No Brasil ainda não há uma normalização específica para os sistemas de reúso de água. O que tem sido praticado é a adoção dos padrões internacionais ou a adoção de orientações técnicas produzidas por instituições privadas (CREA – PR, 2010). Assim, neste momento, a recomendação feita é o reúso da água para fins menos nobres, como limpeza de galpões ou áreas de uso comum.

A Embrapa Instrumentação tem feito um trabalho bastante intenso no sentido de divulgar e treinar multiplicadores. O resultado que se espera é a universalização do saneamento básico na área rural no médio prazo. Para isso, agentes públicos, privados, e do terceiro setor têm se envolvido, e até a publicação deste capítulo, mais de 6.000 unidades de Fossa Séptica

Biodigestora já haviam sido instaladas em praticamente todo o território brasileiro.

Referências

BASTOS, R. K. X. **Utilização de esgotos tratados em fertirrigação, hidroponia e piscicultura**. Rio de Janeiro: ABES, 2003. 267 p.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 464 p. Projeto ProSab.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 053, p. 58-63, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial da União, Brasília**, n. 167, p. 141-146, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - Conama. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2011.

DA SILVA, W. T. L.; MARTELLI, L. F. A.; ALMEIDA, T. L.; MILORI, D. M. B. P.; MARTINETO, L. Contaminação do solo: aspectos gerais e contextualização na Química Ambiental. In: ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; MOSCHINI-CARLOS, V. (Org.) **Meio ambiente e sustentabilidade**. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 67-87.

DA SILVA, W. T. L.; NOVAES, A. P.; KUROKI, V.; MARTELLI, L. F. A.; MAGNONI JÚNIOR, L. Avaliação físico-química de efluente gerado em biodigestor anaeróbio para fins de avaliação de eficiência e aplicação como fertilizante agrícola. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 35-40, 2011.

ESPÍNDOLA, E. L. G.; BRIGANTE, J. **Projeto Mogi-Guaçu**: desenvolvendo ações socioambientais. São Carlos: RiMa, 2009. 382 p.

FAUSTINO, A. S. **Estudos físico-químicos do efluente produzido por Fossa Séptica Biodigestora e o impacto do seu uso no solo**. 2007. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

FAUSTINO, A. S.; NOVAES, A. P.; SILVA, W. T. L. de. **Eficiência do Processo de Biodigestão em Fossa Séptica Biodigestora Inoculada com Esterco de Ovinho**.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 20 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos Embrapa, 34).

FLORENCIO, L.; BASTOS, R. K. X.; AISSE, M. M. **Reúso das águas de esgoto sanitário inclusive desenvolvimento de tecnologias de tratamento para esse fim**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. 427 p.

HAIG, N. Onsite Sewage Treatment Program Staff. **Manual for Septic System Professionals in Minnesota, Section 3: Sewage Treatment Utilizing Soil**. 2. ed. University of Minnesota: St. Paul, MN, 2011. p. 3-1-3-40.

IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – 2008**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaoadevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2013.

KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. **Treatment wetlands**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1996. 893p.

MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; DA SILVA, W. T. L.; SIMOES, M. L. EPR, FTIR, Raman, UV-visible light absorption and fluorescence spectroscopies in studies of humic substances. In: SENESI, N.; XING, B.; HUANG, P. M. (Org.). **Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Organic Matter in Environmental Systems**. Hoboken: Wiley IUPAC Series, 2009, p. 651-728.

MELO, V. F.; CASTILHOS, R. M. V.; PINTO, L. F. S. Reserva Mineral do Solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Org.) **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa: SBCS, 2009, p. 251-332.

NOVAES, A. P.; SIMÕES, M. L.; MARTIN NETO, L.; CRUVINEL, P. E.; SANTANA, A.; NOVOTNY, E. H.; SANTIAGO, G.; NOGUEIRA, A. R. A. **Utilização de uma Fossa Séptica Biodigestora para a melhoria do saneamento rural e desenvolvimento da agricultura orgânica**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2002. 5 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 46).

NOVAES, A. P.; SIMOES, M. L.; INAMASU, R. Y.; JESUS, E. A. P.; MARTIN-NETO, L.; SANTIAGO, G.; DA SILVA, W. T. L. Saneamento Básico na Área Rural. In: SPADOTTO, C.; RIBEIRO, W. (Org.). **Gestão de Resíduos na agricultura e na agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006, p. 262-275.

PARESCHI, D. C. **Caracterização da fauna rotífera em área alagada construída para tratamento de esgoto doméstico – Piracicaba (SP)**. 2004. 180 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

RUIZ, R. L. **Microbiologia Zootécnica**. São Paulo: Livraria Roca, 1992. 314 p.

UNESCO. Escala práctica de salinidad 1978 y la Ecuación Internacional de estado del agua de mar 1980. **Tech. Pap. Mar. Sci.**, [s. l.] v. 36, p. 25, 1981.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 452 p.

Capítulo 7

Desenvolvimentos em fermentação em estado sólido para produção de enzimas de interesse agroindustrial

Cristiane Sanchez Farinas, Rosangela Donizete Perpetua Buzon Pirota, Rafael Frederico Fonseca, Victor Bertucci Neto

1. Introdução

Os processos de fermentação têm sido de grande relevância prática e econômica para a humanidade há milhares de anos, notadamente para a produção de alimentos e bebidas, como pães e vinho. Atualmente, o cultivo de microrganismos em processos fermentativos para a obtenção de produtos de interesse comercial tem sido aplicado em diversos ramos industriais, como o setor farmacêutico, de alimentos e bebidas, têxtil, na agricultura, entre outros (COUTO; SANROMAN, 2006; SINGHANIA et al., 2009; SANCHEZ; DEMAIN, 2011). Entre esses bioprodutos, se destaca a produção microbiana de enzimas. As enzimas possuem diversas aplicações e seu mercado está em crescente evolução, sendo uma alternativa importante aos processos químicos convencionais.

Os processos fermentativos para a produção de enzimas podem ser conduzidos tanto no estado líquido, chamado de fermentação submersa (FSm), quanto no estado sólido, a fermentação em estado sólido (FES). A FES é definida como o processo de cultivo de microrganismos em um substrato sólido, contendo umidade suficiente apenas para manter o crescimento e o metabolismo do microrganismo, isto é, isento de água livre (RAGHAVARAO et al., 2003; HOLKER et al., 2004; SINGHANIA et al., 2009). Já na FSm o meio é constituído basicamente por água e nutrientes nela dissolvidos. As técnicas de cultivo submerso tem se beneficiado dos avanços da instrumentação e controle de processos e são bastante utilizadas para o cultivo de microrganismos. Aproximadamente 90% de todas as enzimas industriais são produzidas por FSm, frequentemente com a utilização de microrganismos geneticamente modificados (HOLKER et al., 2004). No entanto, a maioria dessas enzimas poderia ser produzida por FES, utilizando-se microrganismos selvagens.

O uso da FES tem se mostrado particularmente vantajoso para o cultivo de fungos filamentosos, uma vez que simula o *habitat* natural desses microrganismos. Essa vantagem é estendida à produção de enzimas, proporcionando uma maior produtividade quando comparada ao processo de fermentação submersa. Além disso, as enzimas produzidas pela FES são menos suscetíveis a problemas de inibição por substrato e também possuem uma estabilidade maior a variações de temperatura e pH (HOLKER; et al., 2004). Sob o ponto de vista ambiental, a vantagem da FES está relacionada ao menor volume de efluente produzido. Outra vantagem de destaque da FES é a utilização de resíduos agroindustriais como substrato sólido, servindo estes como fontes de carbono e energia (RAIMBAULT, 1998).

Apesar de todas essas vantagens da FES em relação à FSm, a FES esbarra em uma desvantagem limitante de sua aplicação de uma forma mais ampla e direta em processos industriais: a dificuldade de monitoramento e controle das diversas variáveis envolvidas no processo. Enquanto na FSm pode-se considerar muitas vezes o leito do reator de forma homogênea, na FES existem gradientes diversos de umidade e temperatura, os quais podem influenciar negativamente na produção dos metabólitos. Na FES, o controle da temperatura, umidade e troca de gases são fundamentais para o crescimento microbiano e a consequente produção de metabólitos.

Existe, portanto, uma demanda para o desenvolvimento de instrumentação que permita a implantação de um sistema de controle e automação no processo de FES. Essa é uma etapa fundamental para o desenvolvimento desses biorreatores em escala industrial, uma vez que a FES, apesar de gerar elevados rendimentos para a produção de enzimas em relação à FSm, apresenta uma série de limitações operacionais que dificultam seu escalonamento.

Nesse capítulo serão abordadas as principais variáveis que influenciam no processo de FES, os avanços e oportunidades no desenvolvimento de instrumentação para automação e controle dos biorreatores de FES, alguns exemplos de aplicação da FES para o agronegócio e, para concluir, será detalhado um exemplo de desenvolvimento de processo para produção de enzimas por FES utilizando o biorreator de colunas instrumentado desenvolvido na Embrapa Instrumentação.

2. Fermentação em Estado Sólido (FES)

Como descrito anteriormente, na FES o cultivo de microrganismos ocorre em um substrato sólido, contendo uma umidade suficiente apenas para manter o crescimento e o metabolismo do microrganismo. Assim, a eficiência do processo de FES na obtenção dos produtos de interesse é dependente tanto do tipo de microrganismo utilizado, como das variáveis ambientais e

operacionais selecionadas durante o cultivo, e também do tipo de biorreator utilizado. Fatores como temperatura, pH, umidade, aeração, concentração de nutrientes, tipo e características do substrato estão entre as principais variáveis do processo de FES e serão detalhadas a seguir.

2.1 Temperatura

Entre as variáveis envolvidas no processo de FES, o controle da temperatura é particularmente importante. Isso ocorre porque o crescimento microbiano em condições aeróbias resulta em uma consequente liberação de calor, podendo este gerar efeitos deletérios ao microrganismo e aos metabólitos produzidos. Como a FES ocorre na ausência de água livre, o calor produzido é difícil de ser removido devido à limitada condutividade térmica do substrato sólido e à baixa capacidade térmica do ar. Essa dificuldade na manutenção e controle da temperatura em FES se torna ainda mais acentuada na ampliação de escala do processo. Consequentemente, a caracterização de cada microrganismo em particular, em termos da influência da temperatura na cinética de crescimento e formação de produto, é essencial para o desenvolvimento de bioprocessos de FES. A maioria dos estudos sobre a influência da temperatura na produção de enzimas está focada em encontrar uma temperatura ideal para o crescimento de fungos e produção da enzima. Este tipo de caracterização é interessante para permitir a previsão dos efeitos do aumento da temperatura na produtividade enzimática em biorreatores de FES.

2.2 Umidade do meio

A quantidade de água em um bioprocessos está diretamente relacionada à difusão de nutrientes no meio reacional e à absorção destes pelos agentes microbianos, bem como à manutenção da função e estabilidade de estruturas biológicas, como proteínas, nucleotídeos e carboidratos (GERVAIS; MOLIN, 2003). Em relação ao cultivo de microrganismos, a limitação de água pode causar a desnaturação de enzimas-chave do metabolismo das células, reduzindo a taxa de crescimento microbiano e a formação dos produtos de interesse. Os fungos filamentosos, que são os microrganismos que se desenvolvem melhor em FES, precisam de um ambiente úmido para seu crescimento. Por isso, um nível de umidade ideal do meio sólido tem que ser mantido.

Nos processos de FES, o teor de água é um dos parâmetros operacionais mais importantes que afetam a eficiência do processo. Se o teor de umidade é muito elevado, os espaços entre os sólidos são preenchidos com água, limitando a difusão gasosa. No outro extremo, se o teor de umidade

for baixo, o crescimento do microrganismo será prejudicado (RAGHAVARAO; et al., 2003). Conseqüentemente, a identificação do conteúdo de umidade ótimo para cada conjunto substrato-microrganismo é crucial para promover condições de crescimento favoráveis e maximizar a produção de metabólitos de interesse.

2.3 Aeração

No processo de FES, a aeração do meio atende a quatro funções principais: manter as condições aeróbias, remover o dióxido de carbono gerado, regular a temperatura do substrato e regular o nível de umidade do meio. O ambiente gasoso que se instala em um cultivo de FES pode afetar de forma significativa os níveis de crescimento celular e a produção enzimática. Nos cultivos aeróbios em FSm, o fornecimento de oxigênio é muitas vezes o fator limitante de crescimento devido à baixa solubilidade do oxigênio na água. Em contraste, o processo de FES permite ao microrganismo o acesso livre ao oxigênio do ar. Assim, a aeração em FES pode ser mais fácil do que nos cultivos em FSm, devido à rápida taxa de difusão de oxigênio na película de água em torno das partículas de substrato (RAIMBAULT, 1998).

2.4 pH

Similar à importância das demais variáveis em FES, o pH utilizado nos cultivos possui grande influência na eficiência global do processo. Isso ocorre devido ao fato do pH de um meio de cultivo mudar em resposta às atividades metabólicas sendo ali realizadas. Essa mudança pode ocorrer devido à secreção de ácidos orgânicos tais como ácido cítrico, acético ou láctico, que vai fazer que o pH diminua. Por outro lado, a assimilação de ácidos orgânicos que podem estar presentes em certos meios nutrientes pode levar a um aumento do pH (RAIMBAULT, 1998). A atividade enzimática é fortemente influenciada pelo pH, uma vez que os sítios ativos de enzimas são frequentemente constituídos por grupos iônicos, os quais, a fim de catalisar a reação, devem estar na forma iônica adequada para manter sua conformação, permitindo uma eficiente ligação ao substrato. No entanto, o monitoramento e o controle do pH em FES não são simples – a maioria dos trabalhos de FES mostra apenas o pH sendo ajustado no início do cultivo.

2.5 Substrato

O custo e a viabilidade de uso são os fatores primordiais a serem analisados na escolha do substrato mais adequado para a FES (PANDEY et al., 2000). A possibilidade da utilização de resíduos agroindustriais como substrato

em FES é uma das principais vantagens deste processo, já que estes resíduos são subprodutos de outras atividades industriais e normalmente são gerados em grande quantidade e não possuem valor comercial significativo. Além disso, sua destinação, muitas vezes sem qualquer tipo de tratamento, pode levar à geração de problemas ambientais.

Diversos resíduos agroindustriais, como os farelos de cereais, bagaço de cana-de-açúcar, mandioca e laranja, polpa de café, entre outros, podem ser utilizados como substratos para FES. As estruturas básicas desses materiais (celulose, hemicelulose, lignina, amido, pectina, proteínas, fibras) fazem que estes substratos sólidos sirvam de fontes de carbono e energia para o desenvolvimento do microrganismo. Quando o microrganismo é cultivado em um substrato sólido que não fornece a quantidade necessária de nutrientes, uma suplementação deve ser realizada. As concentrações e a seleção das fontes de carbono e nitrogênio e a presença dos indutores devem ser consideradas para a suplementação do meio, a fim de se obter o máximo desenvolvimento e rendimento do microrganismo produtor de enzimas.

2.6 Biorreatores de FES

Diferentes configurações de biorreatores são empregadas nos processos de FES, incluindo os do tipo bandeja, leite empacotado, tambor rotativo, leite fluidizado, entre outros. Os biorreatores de FES comumente utilizados podem ser distinguidos pelo tipo de aeração (forçada e não forçada) ou sistema de agitação empregado (com e sem misturador). A seguir são apresentados de forma mais detalhada os principais tipos de biorreatores de FES.

2.6.1 Biorreatores do tipo bandeja

Os biorreatores de FES do tipo bandeja (Figura 1), como o próprio nome diz, são compostos por várias bandejas nas quais o meio sólido é colocado (COUTO; SANROMAN, 2006). Essas bandejas são normalmente mantidas em uma câmara com temperatura constante na qual o ar úmido é circulado.

A utilização dos biorreatores do tipo bandeja é certamente uma das formas mais simples e antigas de se conduzir o processo de FES, sendo que provavelmente diferentes civilizações antigas já usavam essa tecnologia para a fermentação de diversos produtos agrícolas (DURAND, 2003). Em relação à obtenção de bioprodutos de interesse comercial, os biorreatores do tipo bandeja vêm sendo utilizados para a produção de enzimas por FES, sendo que vários trabalhos já foram reportados na literatura. Como exemplo, podemos citar o trabalho de XIA e CEN (1999), no qual foi estudada a produção das enzimas celulasas pelo fungo filamentoso *Trichoderma reesei* ZU-02 em biorreator de bandeja utilizando o sabugo de milho como substrato sólido.

Brijwani et al. (2010) também estudaram a produção de celulases em um biorreator de bandeja utilizando casca de soja e farelo de trigo como substrato. Dhillon et al. (2011) avaliaram o potencial dos resíduos agrícolas para produção das enzimas celulases e hemicelulases em frascos e em biorreator de bandeja usando cultivos individuais e misto dos fungos filamentosos *Trichoderma reesei* e *Aspergillus niger*. Soni et al. (2010) compararam a produção de celulases pelo fungo *Aspergillus* sp em frascos e biorreator de bandeja, e obtiveram resultados semelhantes entre as diferentes condições de fermentação utilizadas.

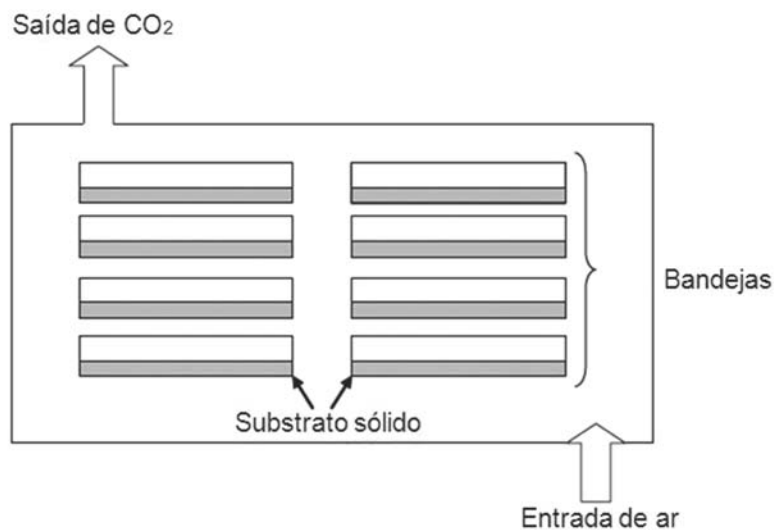


Figura 1. Esquema de um biorreator de bandeja adaptado de Couto e Sanroman (2006).

Embora a produção de enzimas em biorreatores de bandejas seja expressiva, o elevado número de bandejas necessárias para o processo fermentativo faz que esse tipo de biorreator seja pouco atraente para a produção em larga escala.

2.6.2 Biorreatores do tipo leito empacotado

Outra configuração de biorreatores de FES são os do tipo leito empacotado. Esses biorreatores são compostos por colunas nas quais o substrato sólido é retido sobre uma base perfurada, e o ar úmido é forçado através do leito de substrato. Esse tipo de biorreator é bastante apropriado para os processos de FES em que não é desejável agitar o substrato, devido aos efeitos deletérios sobre o crescimento microbiano ou sobre a estrutura física do produto final. O biorreator de leito empacotado pode ser revestido com uma "jaqueta" para a circulação da água e controle da temperatura durante a

fermentação (Figura 2). Entretanto, alguns inconvenientes estão associados a esse biorreator, como o crescimento não uniforme do microrganismo, a dificuldade na remoção de calor e, conseqüentemente, a ampliação de escala (COUTO; SANROMAN, 2006).

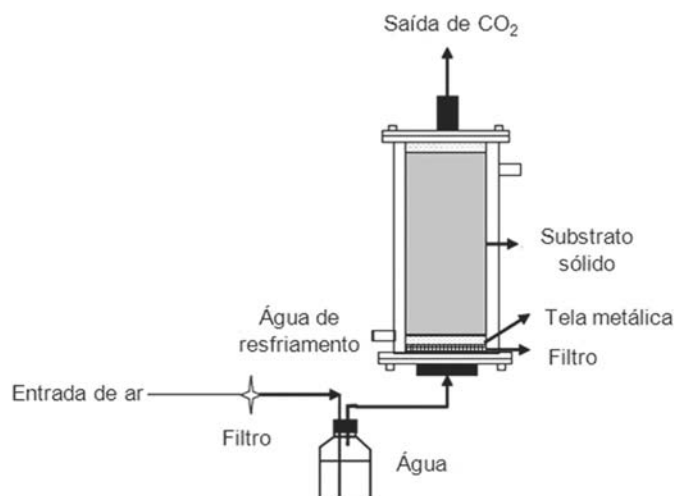


Figura 2. Esquema de um biorreator de leito empacotado adaptado de Couto e Sanroman (2006).

Os biorreatores do tipo leito empacotado vem sendo também utilizados para a produção de enzimas. Zanelato et al. (2012) compararam a produção da enzima endoglucanase por FES em sacos plásticos e em biorreator de leito empacotado usando o fungo *Myceliophthora sp* e farelo de trigo e bagaço de cana como meios de cultivo. A atividade de endoglucanase obtida em ambos os sistemas de cultivo foram semelhantes. Abdeshahian et al. (2011) avaliaram o uso dos resíduos da torta de dendê na produção de endoglucanase pelo cultivo de *Aspergillus niger* em biorreator de leito empacotado. Assamoi et al. (2008) avaliaram a produção da enzima xilanase pelo *Penicillium canescens* utilizando-se torta de óleo de soja como substrato para FES em biorreator de leito empacotado. Farinas et al. (2011) avaliaram os efeitos do fluxo de ar, da umidade relativa do ar e da umidade inicial do substrato (farelo de trigo) na produção da enzima endoglucanase pelo *Aspergillus niger* em biorreator de coluna instrumentado. Rodriguez-Zuniga et al. (2013) otimizaram as variáveis “taxa de fluxo de ar” e “umidade relativa do ar” para a produção das enzimas endoglucanase, FPase e xilanase pelo *Aspergillus niger* cultivado em bagaço de cana e farelo de soja. Pirota et al. (2013) compararam a produção da enzima xilanase pelo *Aspergillus oryzae* em frascos Erlenmeyer e em biorreator de coluna instrumentado em diferentes umidades de substrato e temperaturas. Em condições aprimoradas de umidade do substrato e

temperatura, a produção de xilanase pelo *A. oryzae* no biorreator de coluna instrumentado foi significativamente mais elevada quando comparada ao cultivo em frascos. Apesar desse tipo de biorreator ser bastante apropriado para o estudo de caracterização de processo em escala de bancada, seu escalamento é dificultado pelas razões descritas anteriormente.

2.6.3 Biorreatores do tipo tambor rotativo

Os biorreatores do tipo tambor rotativo pertencem a uma categoria diferente, na qual o substrato é constantemente agitado (Figura 3). Os biorreatores de tambor horizontal podem ser projetados de várias formas: rotativo, perfurado ou com pás (DURAND, 2003). O tambor horizontal rotativo consiste de um cilindro, com ou sem "jaqueta", de água para controle de temperatura, que gira lentamente misturando o material fermentado auxiliado por defletores na parede interna do tambor. Entretanto, a mistura nesse tipo de reator é pouco eficiente, devido à aglomeração das partículas de substrato durante o crescimento do micélio, o que aumenta a dificuldade de regulação da temperatura do meio sólido. Por outro lado, o tambor rotativo com pás é mais eficiente na transferência de oxigênio e diminui a aglomeração de partículas de substrato durante o crescimento microbiano. Entretanto, a mistura contínua, mesmo que suave, pode modificar a estrutura do meio sólido para uma textura pastosa, pois dependendo da natureza da partícula, a mistura pode ser abrasiva e prejudicial para o micélio (DURAND, 2003). A principal desvantagem desse tipo de biorreator é que o tambor é cheio com aproximadamente 30% da sua capacidade; de outro modo a mistura torna-se ineficiente, devido à má transferência de calor em grandes volumes de substrato (COUTO; SANROMAN, 2006).

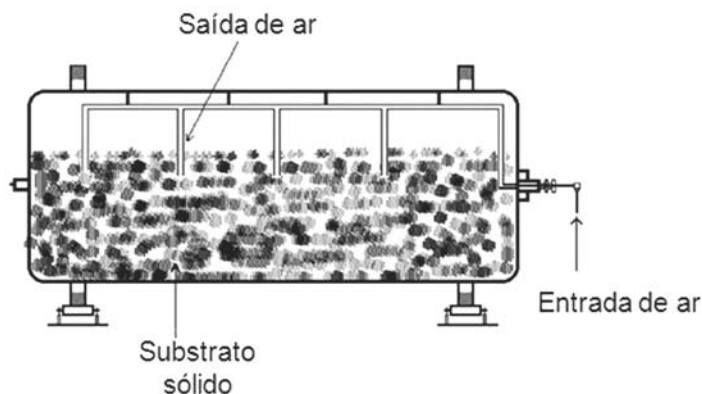


Figura 3. Esquema de biorreator de tambor rotativo adaptado de Durand (2003).

Kalogeris et al. (2003) estudaram a produção das enzimas celulases e hemicelulases pelo fungo termofílico *Thermoascus aurantiacus* com palha de trigo em biorreator de tambor rotativo por FES. Panagiotou et al. (2003) avaliaram em condições otimizadas o rendimento da produção das enzimas endoglucanases, celobiohidrolases, β -glicosidases, xilanases e β -xilosidases com o uso do fungo mesofílico *Fusarium oxysporum* sob FES do sabugo de milho em biorreator de tambor rotativo. Diaz et al. (2009) avaliaram o efeito do tipo de agitação (sem agitação, intermitente, com agitação) sob diferentes taxas de fluxo de ar na produção das enzimas pectinases, xilanases e celulases pelo fungo *Aspergillus awamori* em biorreator de tambor rotativo. O fluxo de ar influenciou significativamente na produção de xilanase, pectinase e endoglucanase pelo fungo. A aeração forneceu oxigênio suficiente para a produção de enzimas, sendo desnecessária a agitação do meio.

Como visto anteriormente, a produção de enzimas em biorreatores de estado sólido é muito atrativa. Entretanto, todos os tipos de biorreatores sólidos, até mesmo os patenteados, apresentam algum tipo de dificuldade relacionada à automação, o que dificulta o aumento de escala (LONSANE et al., 1992). Dessa forma, pesquisas voltadas para o desenvolvimento da instrumentação de biorreatores de fermentação em estado sólido são necessárias para a obtenção de um avanço significativo da aplicação desta tecnologia no setor do agronegócio.

3. Automação e controle do processo de FES

Historicamente a humanidade pôde observar a formação de bolor em diversas situações naturais, sabendo tirar proveito disso para obter diferentes produtos, principalmente alimentícios. Aquele pedaço de pão esquecido em um canto da despensa muitas vezes apresenta um aspecto deteriorado e pode ter diferentes cores. Esse é um típico processo de fermentação em estado sólido (FES). Alguma espécie de fungo se depositou na fatia de pão para se alimentar e se reproduzir desse alimento. A definição mais comum para esse fenômeno é de que um processo de FES se refere ao crescimento de microrganismos sobre material sólido sem a presença de líquido livre no meio. Na verdade, podem coexistir as três fases (sólida, gasosa, e líquida) em um processo de FES e a redução, ou o excesso de cada uma, pode determinar o nível de sucesso no final.

Outra característica importante em processos de FES é a quantidade de calor metabólico gerado. Rathbun e Shuler (1983) reportaram gradiente de até 3,2 °C/cm de profundidade do meio com espessura de 6,5 cm. A germinação de fungos é afetada diretamente pela quantidade de calor gerada, além do crescimento celular e esporulação. O excesso de calor pode

secar o meio e diminuir drasticamente a atividade de água, ou seja, diminuir a disponibilidade de água aos microrganismos. A remoção de calor gerado pode ser feita em ambientes de temperatura controlada, no caso de escala muito pequena de laboratório (frascos ou placas), ou em banhos com controle de temperatura, mas torna-se impraticável quando se aumenta a escala do processo, mesmo em escala de bancada de laboratório. Neste caso deve-se usar a aeração forçada no meio de fermentação. Esse método permite retirar, por convecção, o excesso de calor gerado, além de facilitar a remoção de CO₂ do meio. Se o leito for fixo, como no caso de colunas, ou bandejas de fermentação, pode haver a ocorrência de caminhos preferenciais do fluxo de ar no meio, diminuindo a eficiência do processo.

3.1 Sensores para o processo de FES

Segundo descrito no trabalho de revisão de Bellon-Maurel et al. (2003), as medidas de temperatura no processo FES são usualmente feitas na camada sólida e na entrada e saída de gás do processo por meio de variados tipos de sensores, tais como termorresistores, termossensores, termopares, ou sondas metálicas com Pt100, ou Pt1000. Nesse mesmo trabalho são descritos os esforços para medir a atividade de água no processo de FES. Usualmente o conteúdo de água pode ser medido por pesagem da matéria seca, mas neste caso não há diferenciação entre a água disponível para a atividade biológica e a água existente no substrato. Vários métodos já foram propostos, tais como o que determina o ganho em peso de um papel-filtro em equilíbrio com o substrato; ou um sensor capacitivo que mede a umidade relativa do gás em uma célula separadamente da fase sólida, mas com medidas com grande tempo de resposta (cerca de 20 minutos); baseado em absorvância ótica por espelho para atingir o ponto de orvalho; adsorção de água obtida por elemento resistivo etc., mas praticamente ainda não existe um método definitivo, com medida em linha (on-line) e com baixo tempo de resposta.

Medidas de pH em processos de FES também apresentam fatores críticos devido à impossibilidade de se medir em meio sólido na ausência de água livre. Em algumas situações a capacidade de tamponamento de certos substratos ajuda a eliminar o controle de pH no processo, ou em outros casos pode-se evitar a acidificação com sais de amônia como fonte de nitrogênio, mas em geral ocorrem variações locais em aglomerados sólidos que não podem ser medidas e acompanhadas. Em alguns processos procura-se controlar o pH do meio através da adição de soluções ácidas, ou básicas, adicionadas com a água aspergida para resfriamento.

Medidas relacionadas à respirometria em processos de FES podem auxiliar no acompanhamento do crescimento microbiano. Em FES a fonte de carbono é aerobiamente transformada em biomassa, metabólitos, CO₂

e água, e o monitoramento do O₂ produzido e do CO₂ consumido indica o comportamento do crescimento microbiano (BELLON-MAUREL et al., 2003). Sensores de medida direta de O₂ são geralmente mais caros do que os sensores de CO₂, e ambas as medidas podem ser feitas por colunas em cromatografia gasosa, técnica mais custosa ainda. De qualquer forma, ainda não existem sensores adequados para a medida do crescimento de biomassa em processos de FES de maneira ampla. Existem trabalhos relacionados à aplicação de medidas de aromas (nariz eletrônico) em sistemas em linha, mas que são dedicados ao processo em questão, além do infravermelho próximo (NIR, refletância e transmitância), médio (MIR), Transformada de Fourier em Infravermelho (FT-IR), técnica de fotoacústica e técnicas de visão artificial. As medidas nesses casos são feitas após amostragem manual, ou técnica de coleta automatizada.

A gama de técnicas existentes para medir variáveis em processos de FES indica que cada processo pode ter particularidades exclusivas que permitem o uso, ou não, de cada ação de medida e monitoramento. Esses são desafios tecnológicos constantes. De todo modo é preciso conhecer profundamente as características de cada processo desde a menor escala possível e tentar prever e validar o processo em escalas maiores. No caso de fermentação submersa é possível escalonar superiormente um processo em cerca de 100 vezes o volume (STANBURY; WHITAKER, 1993). Mas no caso de FES cada processo é muito particular neste quesito, principalmente devido ao tipo do reator escolhido em cada situação. Os principais parâmetros que podem ser medidos e controlados em processos de FES são: temperatura do meio, aeração, pH, e conteúdo de água no leito. Medidas relacionadas à respirometria dão indicações indiretas sobre o crescimento de biomassa e também podem ser úteis na análise do processo.

3.2 Controle do processo de FES

Segundo Fonseca (2012), os algoritmos de controle mais amplamente utilizados na literatura são os *On/Off* (Liga/Desliga) e o PID (Proporcional, Integrativo e Derivativo). Esses algoritmos têm sido aplicados principalmente na aeração do biorreator, na qual controlam tanto a temperatura, quanto a umidade relativa do ar de entrada. Outro algoritmo que tem sido empregado é o Modelo Preditivo, sendo aplicados no controle de biorreatores de grande porte.

Podemos ressaltar a utilidade do controle da aeração em duas situações distintas:

- Controle da aeração em biorreatores tipo coluna

A precisão do sistema de aeração permite a realização de estudos que conduzem a um conhecimento mais profundo do processo (desenvolvimento

de modelos mais próximos da realidade). Pode-se fazer um levantamento estatístico da influência das condições ambientais na fermentação.

- Controle da aeração em biorreatores de maior porte

A qualidade da aeração permite uma remoção de calor mais eficiente, melhor estimativa do balanço de massa de água, melhor estimativa do calor produzido e temperatura média global no interior do biorreator, e também melhor estimativa do crescimento microbiano.

Saucedo-Castaneda et al. (1994) consideraram que a aeração de um processo de FES é um dos fatores críticos do processo, pois além de ajudar na remoção do calor gerado pela colônia, retira o CO_2 produzido pela respiração microbiana e provê oxigênio para ela, juntamente com outros gases. Por isso, desenvolveram um sistema de controle baseado na concentração de CO_2 no ambiente. O sistema é constituído por quatro válvulas solenoides (abre/fecha) controladoras de linhas de ar capazes de prover respectivamente: $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e $800 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, sendo capaz de realizar qualquer combinação de fluxo entre elas e injetar no fermentador um fluxo máximo de $1500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Com esse sistema, os autores conseguiram manter um nível de referência de CO_2 residual no interior do biorreator, aumentando o fluxo de ar conforme se aumentava a concentração de CO_2 na saída do biorreator.

Prosseguindo com o desenvolvimento dos biorreatores do tipo tambor rotativo, Nagel et al. (2001) trabalharam com um biorreator cujo volume interno era 35 litros, sendo suas dimensões de 30 cm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento. Nesse biorreator, um sistema com seis pás giratórias, fixas ao eixo central foi utilizado para revolver o substrato. Esse método foi adotado para permitir trocas com base na homogeneização espacial que causa. Para evitar acúmulo de substrato nas laterais do biorreator, duas dessas pás foram dispostas na forma de uma chapa inclinada no sentido de arrastar o substrato das laterais para o centro do conjunto. Para efeitos comparativos, a temperatura no leito do biorreator foi controlada por essa técnica e também pela de resfriamento evaporativo. Segundo os autores, o ar composto nesse sistema possuía umidade relativa de 100%, mas, ao passar pelo filtro de ar (para manutenção das condições estéreis no processo), esse valor caía para 45,5%. Como consequência, houve perda de água durante o processo, que era repostada por borrifos periódicos de água. Para o controle da temperatura do leito do biorreator foi utilizado um controlador tipo PI (proporcional-integral).

Mesmo considerando o atual desenvolvimento da tecnologia de sensores, ainda não existem medidas diretas de umidade e crescimento de biomassa em estado sólido, e até medidas de pH neste meio são difíceis de serem obtidas. Dessa forma, a instrumentação deve ser usada de forma a prever fenômenos físicos e biológicos através de medidas diretas e indiretas,

fornecendo também os dados necessários para automatizar um processo. A aplicação de novos conceitos de reatores, e de instrumentação para controle e monitoração de processos é indispensável para o avanço do conhecimento existente em busca de escalonamento. A automação é imprescindível para o controle do processo, sendo útil também para a caracterização dos fenômenos que ocorrem no processo, quando aliado à modelagem. Dessa forma, podem ser interligados vários sensores coletando dados ao mesmo tempo, que serão usados para tomar decisões de controle do sistema de forma manual ou automática.

3.3 Exemplo de automação e controle do processo de FES

No sistema de FES desenvolvido na Embrapa Instrumentação, um reator de colunas aeradas mostra-se particularmente útil na análise e otimização de processos fermentativos (FARINAS et al., 2011; VITCOSQUE et al., 2012; PIROTA et al., 2013; RODRIGUEZ-ZUNIGA et al., 2013). Com o avanço das pesquisas realizadas chegou-se a um protótipo de um reator instrumentado e automatizado de FES, específico para caracterização de novos processos, ou verificação e certificação dos existentes, que tem sido requisitado inclusive por outros grupos de pesquisa para testes e experimentos. O sistema, na forma que foi desenvolvido, permite estudos de cinética de crescimento de produção de enzimas, otimização de parâmetros de crescimento de biomassa e atividade enzimática relacionados à umidade, fluxo e temperatura do ar que aera as colunas, além da influência de diferentes substratos usados, em diferentes condições físicas e químicas.

Basicamente, o sistema é composto de até 16 colunas de vidro, preenchidas com um substrato (por exemplo, farelo de trigo, cana-de-açúcar, resíduos de açaí, resíduos vegetais em geral) enriquecido energeticamente, submersas em um banho térmico. Um sistema automático controla o fluxo de ar fornecido por um compressor, dosando ar seco e ar saturado de água, de forma que a umidade escolhida pelo operador do sistema seja alcançada. O controlador implementado é do tipo PI (proporcional-integral) clássico com ajuste de ganhos feito da maneira clássica, ou seja, valores próximos daqueles sugeridos como ótimo por Ziegler e Nichols. O fluxo de ar é dividido igualmente para todas as colunas. Durante o tempo de fermentação (que pode durar de algumas horas a alguns dias), dados do sistema são registrados, tais como fluxo de ar seco, saturado e total, temperatura do banho térmico, temperatura do ar que adentra as colunas e da umidade do ar que é distribuído. Na saída do sistema são amostradas as medidas de concentração de CO₂ (que aumenta conforme a atividade biológica aumenta), umidade e temperatura do ar. Na Figura 4 é mostrado um diagrama esquemático da montagem, enquanto na Figura 5 vê-se o diagrama em blocos do sistema de controle de fluxo de ar úmido para o sistema.

Alguns dos resultados experimentais podem ser vistos em Bertucci Neto et al. (2010), que descrevem a importância da instrumentação e automação em processos de FES para produção de enzimas, de forma a obter resultados relativamente repetitivos em sistemas biológicos, ou seja, obter resultados de produção de CO₂ em duas colunas montadas de forma idêntica (mesma umidade inicial do substrato, mesma concentração do inóculo, mesma aeração durante todo o processo), tais como o mostrado na Figura 6. Por sua vez, na Figura 7 observa-se que quando se varia a quantidade de ar que flui nas colunas preparadas de forma idêntica, a coluna que recebeu menor aeração (curva 1, 12 mL/min.) tem maior porcentagem de CO₂ que a coluna que recebeu maior aeração (curva 2, 36 mL/min.). Em ambos os casos a umidade inicial do substrato foi igual a 80%, e a umidade do ar de aeração foi de 60%. Também neste segundo experimento, a extração das enzimas mostrou que a atividade de endoglucanase foi igual a 66,5 U/g de substrato no caso da curva 1 e 54,2 U/g de substrato no caso da curva 2.

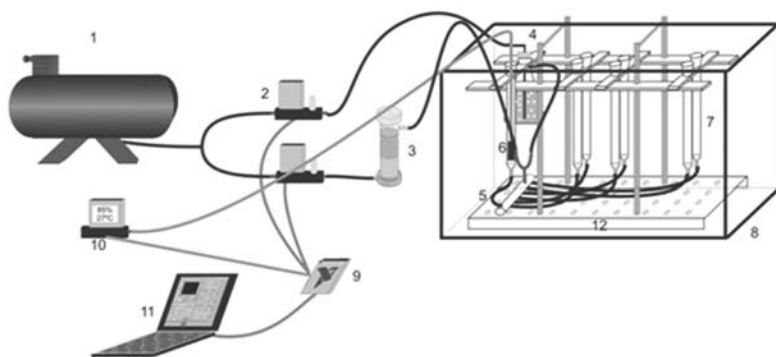


Figura 4. Diagrama de partes constituintes do sistema de aeração do biorreator de FES. 1 - Compressor de ar, 2 - Controladores de Fluxo de Massa, 3 - Coluna de Secagem de Ar, 4 - Coluna de Umidificação de Ar, 5 - Distribuidor de Fluxo de Ar, 6 - Sensor de Umidade Relativa e Temperatura, 7 - Colunas de Fermentação, 8 - Banho Termostatizado, 9 - Placa de Aquisição da National Instruments, 10 - Placa de Leitura do Sinal do Sensor (6), 11 - Computador Pessoal e Software Labview.

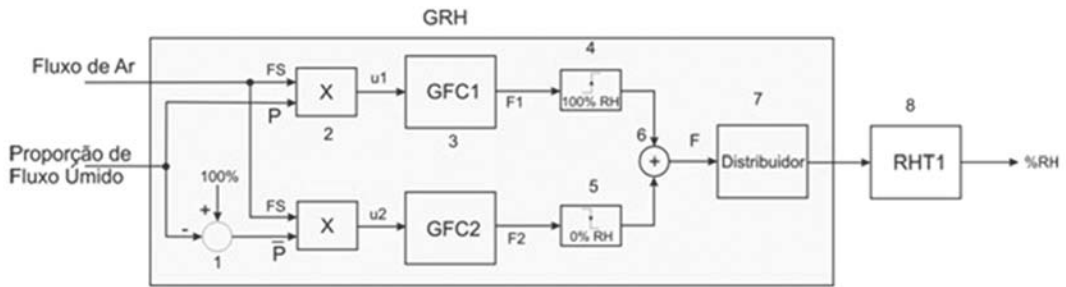


Figura 5. Diagrama de blocos do sistema de aeração do biorreator em malha aberta. 1 - Proporção de Fluxo Seco (subtrai do fluxo total a quantidade de fluxo de ar úmido), 2 - Multiplicadores de Fluxo por Razão de Fluxo (seco ou úmido), 3 - Controladores de Fluxo de Massa, 4 - Umidificador de Ar, 5 - Secador de ar, 6 - Somador de Fluxos, 7 - Distribuidor de Fluxo, 8 - Sensor de Umidade Relativa e Temperatura do Ar. Ainda se têm a referência de fluxo (Fluxo de Ar), a referência de umidade relativa, u_1 e u_2 - tensão de controle do controlador de fluxo de massa, F_1 e F_2 - fluxo de ar nas linhas úmida e seca, respectivamente, F - fluxo de ar misturado, %RH - umidade relativa do ar na saída do distribuidor.

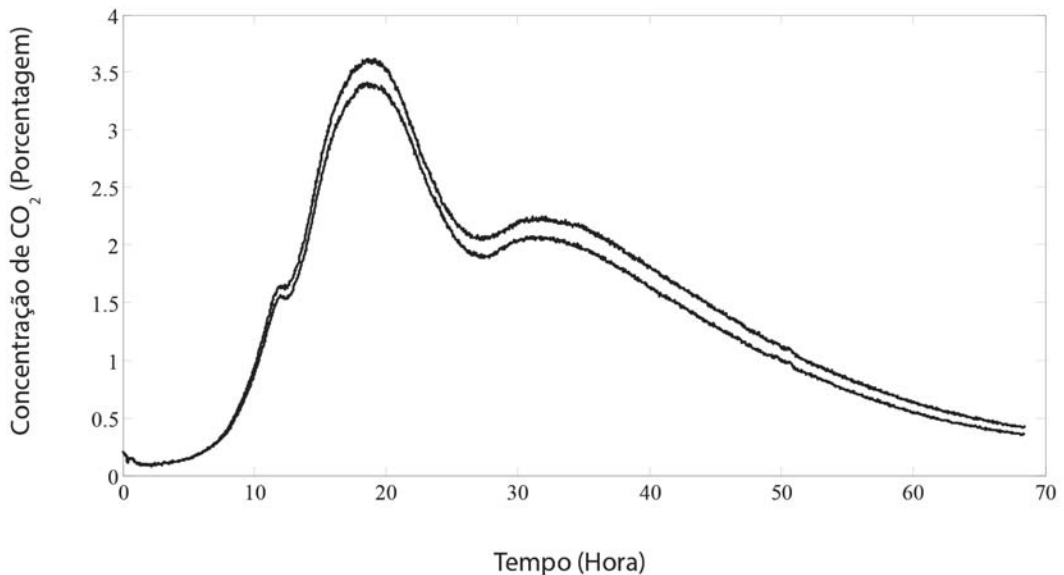


Figura 6. Concentração de CO_2 medida na saída de duas colunas durante o experimento de fermentação. Ambos os frascos foram preparados com a mesma condição inicial e foram aerados com fluxo de 24 mL/min., e 70% de umidade relativa.

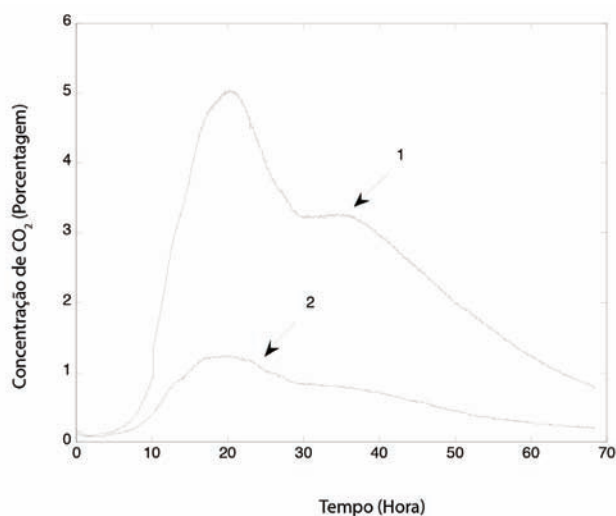


Figura 7. Respostas da concentração de CO₂. Curva 1: fluxo de ar de 12 mL/min. Curva 2: fluxo de ar de 36 mL/min. Ambos os experimentos foram iniciados com umidade relativa do ar de entrada igual a 60% e umidade inicial do substrato igual a 80%.

O sistema permite que se procure por faixas ótimas de produção de enzimas, conforme mostrado por Farinas et al. (2011), Vitcosque et al. (2012), Rodriguez-Zuniga et al. (2013). É possível variar a umidade do ar e a umidade inicial do substrato de forma a se buscar faixas de maior produção de uma enzima específica, no caso mostrado na Figura 8, uma enzima celulolítica, a CMCase. Esta enzima é uma das que promovem a hidrólise da celulose para que se possa produzir etanol celulósico.

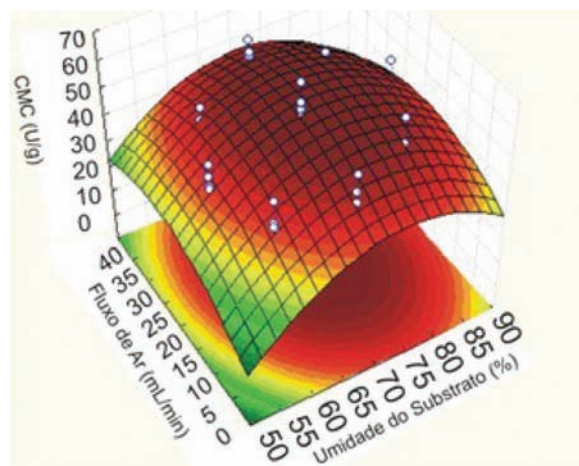


Figura 8. Superfície de resposta para o efeito da variação da umidade inicial do substrato e da variação do fluxo e umidade de ar nas colunas sobre a atividade da enzima celulolítica CMCase.

Na Figura 9 vê-se o comportamento ao longo do tempo das variáveis controladas do sistema automatizado durante um processo de FES (BERTUCCI NETO et al., 2010). Observa-se o comportamento do sistema em relação ao controle automático que garante o fluxo de ar, umidade relativa, e temperatura desejados. A curva FT é o fluxo total de ar igual a 400 mL/min que deve ser dividido, neste caso, em 20 linhas, uma para cada coluna, embora tenham sido usadas 12 (4 experimentos em triplicata). A curva FU refere-se ao comportamento do fluxo de ar úmido, enquanto que FS refere-se ao ar seco. A soma de FU com FS ao longo do tempo deve ser igual a FT. A curva Temp é a temperatura do sistema e a curva UR é a umidade relativa do ar que deve se manter, neste caso, igual a 80%. Observa-se que, a despeito da variação observada em FU e FS, o fluxo total e a umidade relativa mantêm-se no valor imposto com erro de $\pm 1,5\%$. O mesmo comportamento é verificado em relação à temperatura do ar em cada coluna. Na Figura 10 observa-se o comportamento da produção de CO₂ em cada coluna (neste caso foi usada a medida de somente uma das colunas de cada triplicata para efeito de simplificação do gráfico). O gráfico mostra que a umidade relativa inicial do substrato é determinante na produção de biomassa, ou seja, quanto maior a umidade, maior a produção de biomassa. A questão colocada no trabalho é se essa produção também se correlaciona com a atividade enzimática medida, o que foi verificado, ou seja, as atividades medidas das enzimas xilanase e da CMCCase são correlacionadas também com a umidade inicial do substrato, ou seja, maior a umidade inicial, maior a produção enzimática.

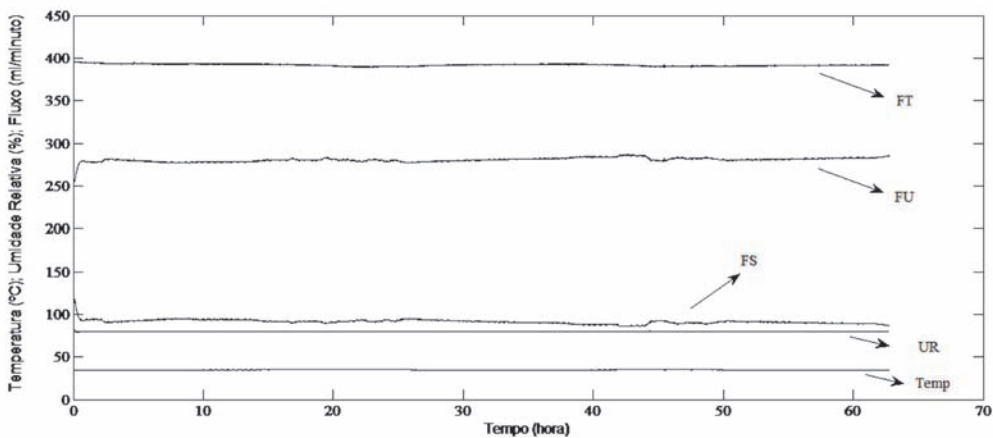


Figura 9. Comportamento do sistema automatizado durante o processo de FES. FT: fluxo total de ar; FU: fluxo de ar úmido; FS: fluxo de ar seco; UR: umidade relativa do ar que alimenta as colunas; Temp: temperatura do ar.

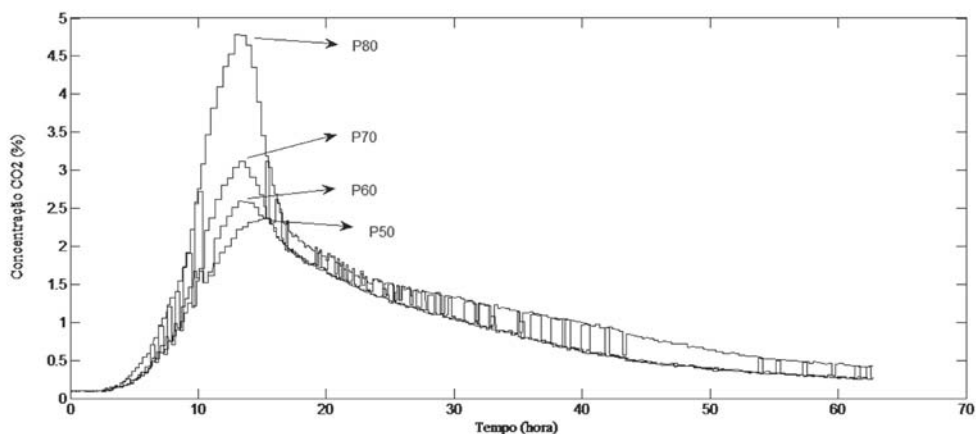


Figura 10. Medida de concentração de CO₂ em cada coluna de FES. P50, P60, P70, e P80: picos de concentração referentes à umidade relativa inicial do substrato igual a 50%, 60%, 70%, e 80%, respectivamente.

O sistema em colunas desenvolvido na Embrapa Instrumentação foi aperfeiçoado para controlar a aeração em uma faixa de temperatura entre 20 °C e 37 °C de forma eficiente. Para isso foi usado um algoritmo LMI (*Linear Matrix Inequalities*), ou Desigualdades Lineares Matriciais, através das restrições elaboradas no algoritmo iterativo V-K para ajustar os parâmetros do controlador PI nessa faixa, conforme o trabalho de Fonseca (2012). Na Figura 11 vê-se a interface gráfica de um instrumento virtual desenvolvido no trabalho usado para aquisição e armazenamento de dados, e o acionamento dos controladores de fluxo de massa para o biorreator de colunas. As medidas e acionamentos são feitos em intervalos de tempo escolhidos pelo operador, bastando para isto acionar o botão de amostragem de dados. Este sistema de programação permite grande versatilidade na implementação de novos controladores que deverão responder satisfatoriamente em maiores faixas de temperatura.

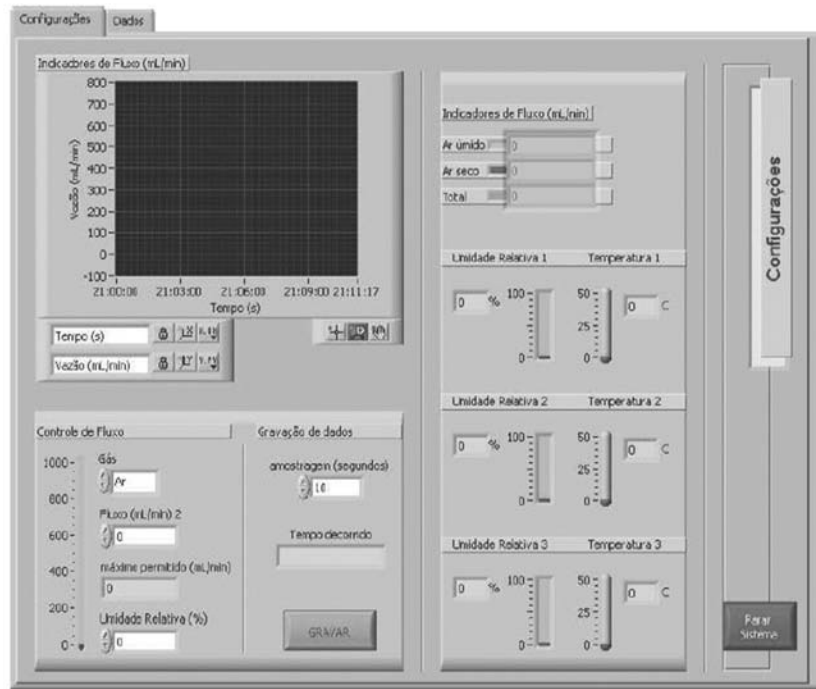


Figura 11. Detalhe do instrumento virtual desenvolvido para o sistema de aquisição de dados e controle de fluxo de ar.

Sobre a descrição feita acima a respeito do estado da arte desses fermentadores podem ser feitos comentários de forma resumida. Houve um avanço considerável nas técnicas de cultivo de fungos para a produção de enzimas por fermentação sólida a partir dos anos 1970, sendo a maior parte em estudos de cultivo, seleção de microrganismos, tecnologia de fermentação, e escalonamento. Entretanto, observa-se que há poucas citações a respeito da instrumentação e automação de biorreatores. Com o sistema de colunas desenvolvido na Embrapa Instrumentação foi possível produzir vários estudos inéditos. Alguns trabalhos publicados já são relatos da aplicação do biorreator em colunas (FARINAS et al., 2011; VITCOSQUE et al., 2012; PIROTA et al., 2013; RODRIGUEZ-ZUNIGA et al., 2013).

4. Potencial de aplicação da FES para solução de problemas do agronegócio

Os processos de fermentação em estado sólido (FES) têm um enorme potencial para aplicações no setor agrícola, ainda a ser explorado através da bioconversão de resíduos agroindustriais em biocombustíveis e outros produtos de elevado valor agregado. Em um país como o Brasil, onde a agricultura é a principal atividade econômica, resíduos agrícolas e florestais são extremamente abundantes (SOCCOL; VANDENBERGHE, 2003). Estes materiais são geralmente subutilizados, sendo que uma fração é usada para gerar eletricidade, enquanto outra grande fração é queimada ou permanece no campo, muitas vezes tornando-se um problema ambiental. A conversão da biomassa vegetal em produtos de maior valor comercial pode, além de contribuir para a remoção de poluentes ambientais, trazer dividendos importantes para a economia.

Assim, uma das alternativas promissoras de usar esses materiais lignocelulósicos é sua conversão em bioprodutos, dentro do conceito de biorrefinarias (KAMM; KAMM, 2004). Entre a enorme variedade de bioprodutos que podem ser obtidos por meio de processos de FES, deve-se destacar a produção microbiana de enzimas industriais.

As enzimas microbianas têm uma importante aplicação no setor agrícola, na utilização de biomassa vegetal para a produção de biocombustíveis, como o etanol celulósico e o biodiesel. Além disso, os processos de FES também encontram uso especial em áreas como a biorremediação e biodegradação de compostos perigosos, desintoxicação biológica de resíduos agroindustriais e na produção de produtos de maior valor agregado, tais como biofertilizantes, ração animal e metabólitos secundários biologicamente ativos (PANDEY et al., 2000; SINGHANIA et al., 2009; THOMAS et al., 2013).

O uso de enzimas é uma realidade cada vez mais presente nos diferentes setores industriais e consiste em uma alternativa importante aos processos químicos convencionais. As enzimas catalisam as reações de forma específica, minimizando a geração de subprodutos indesejáveis, e atuam em temperaturas amenas, o que reduz o custo energético do processo. Estas características distinguem positivamente estas biomoléculas em relação aos catalisadores químicos.

O uso de enzimas para a produção de ração animal, tanto para aves, suínos e ruminantes, é uma aplicação de grande importância no setor do agronegócio. As enzimas xilanases, juntamente com as glucanases, pectinases, celulases, proteases, amilases, fitase, galactosidases e lipases, são usadas para quebrar as estruturas de arabinosilanas presentes nos ingredientes das rações animais. O arabinosilano é encontrado nas paredes celulares dos grãos e tem um efeito antinutrientes para as aves. De forma geral, as enzimas podem também melhorar a digestão dos nutrientes presentes na ração, resultando em um melhor uso de sua energia (POLIZELI et al., 2005).

Na indústria de polpa e papel, as enzimas são aplicadas no processo de branqueando da polpa de celulose, reduzindo a quantidade de produtos químicos necessários e diminuindo a poluição ambiental (POLIZELI et al., 2005). Na indústria têxtil, as enzimas atuam modificando as fibras de celulose de forma desejada e controlada sem danificar o tecido, e nas lavanderias melhoram a eficiência do sabão de modo que, pequenas fibras difusas da superfície do tecido são removidas e a aparência é melhorada (BHAT, 2000). Na formulação de vinho, vinagre e cerveja as enzimas tem um papel importante melhorando a qualidade, estabilidade, clarificação e aroma dessas bebidas (GALANTE et al., 1998). Na produção de suco de fruta, as enzimas podem ser aplicadas para melhorar a estabilidade e textura, facilitando a concentração do néctar, além de diminuir sua viscosidade rapidamente (GRASSIN; FAUQUEMBERGUE, 1996). Outro exemplo de aplicação das enzimas na agricultura é no auxílio ao processo de germinação dos grãos de café (VAN ZYL et al., 2010).

Na área da agroenergia, a utilização das enzimas tem relevante aplicação na produção de biocombustíveis, tanto no processo para a obtenção do biodiesel, como para o etanol celulósico. No caso do biodiesel, as enzimas empregadas no processo são as lipases. As lipases (triacilglicerol hidrolases, E.C 3.1.1.3) são enzimas capazes de catalisar reações de hidrólise, esterificação e transesterificação. A produção de biodiesel por catálise enzimática tem despertado grande interesse nos setores produtivo e acadêmico, pois além de ocorrer em condições suaves de temperatura, apresenta melhores resultados com álcool etílico hidratado e biomassas contendo alto conteúdo de ácidos graxos livres (HWANG et al., 2014). Devido à alta seletividade das lipases, biodiesel e glicerina puros são obtidos e, ainda, trabalhando-se com enzimas imobilizadas, tem-se a possibilidade da reutilização do biocatalisador e o desenvolvimento de processos contínuos de produção de biodiesel.

No processo de produção do etanol celulósico, também chamado de etanol de segunda geração, a sacarificação da biomassa vegetal pode ser realizada através da hidrólise química ou enzimática. Por ocorrer em condições mais amenas e não gerar resíduos tóxicos, a rota enzimática apresenta potencial de destaque no que se refere à sustentabilidade do processo. No entanto, essa rota requer a utilização de coquetéis enzimáticos altamente específicos para a sacarificação da biomassa, e o alto custo das enzimas limita seu uso industrial. Esse complexo de enzimas é necessário devido à elevada recalcitrância dos materiais lignocelulósicos, sendo que esses coquetéis enzimáticos possuem celulases, hemicelulases, pectinases e outras enzimas acessórias atuando de forma sincronizada e sinérgica no processo de degradação da biomassa (LYND et al., 2002). O desenvolvimento de processos eficientes e aprimorados para a produção de enzimas é fundamental para garantir a viabilidade econômica da aplicação da rota enzimática na

produção de etanol celulósico. Nesse sentido, a FES se destaca como uma promissora alternativa de processo, podendo trazer soluções para a implantação da produção eficiente de enzimas e sua aplicação na área da agro-energia.

5. Produção de enzimas por FES para aplicação na produção do etanol celulósico

A discussão dominante sobre a conversão da biomassa lignocelulósica em combustível líquido é relacionada à sua viabilidade econômica. Assim, a comercialização do etanol a partir de biomassa lignocelulósica é dificultada principalmente pelos atuais custos proibitivos das preparações enzimáticas usadas na etapa de sacarificação da celulose em açúcares fermentescíveis que serão convertidos em etanol pelas leveduras. Algumas estratégias que podem ser adotadas para a redução do custo das enzimas utilizadas na degradação da biomassa incluem a seleção de microrganismos altamente produtores de celulases e hemicelulases e estratégias de cultivo, como a fermentação em estado sólido (FES).

As celulases e hemicelulases são um complexo de enzimas que apresentam ação sinérgica durante a degradação das cadeias poliméricas de celulose e hemicelulose, respectivamente. O mecanismo de hidrólise enzimática da celulose mais aceito atualmente descreve a ação sinérgica de pelo menos três classes de enzimas: as endoglucanases, as exoglucanases e as β -glicosidases ou celobíases. Estudos relacionados à produção de celulases e hemicelulases, em especial as xilanases (principal responsável pela degradação da xilana, principal componente das hemiceluloses) são de fundamental importância devido ao impacto significativo dessas enzimas nos custos do processo de conversão de biomassa em combustíveis e outros produtos químicos. A ação das xilanases, bem como de outras enzimas auxiliares, é relatada no favorecimento da conversão da celulose, removendo a hemiceluloses e, conseqüentemente, aumentam a acessibilidade ao substrato de celulose pelas celulases. Muitas celulases e xilanases comerciais são produzidas por fungos filamentosos do gênero *Trichoderma* e *Aspergillus*. Entre os gêneros *Aspergillus*, o *A. niger*, juntamente com *A. oryzae* são os dois fungos mais importantes mundialmente para aplicações biotecnológicas.

Em um estudo utilizando o biorreator desenvolvido na Embrapa Instrumentação foram avaliados os efeitos das condições operacionais na produção de celulases e xilanases por uma nova linhagem de *Aspergillus oryzae* isolado da Floresta Amazônica (PIROTA et al., 2013). O fungo foi cultivado por fermentação em estado sólido (FES), utilizando-se um biorreator de escala de laboratório equipado com um monitoramento automatizado on-line e sistema de controle. Os efeitos do teor de umidade inicial do substrato e da

temperatura na produção de celulases (em termos de FPase, de endoglucanase e β -glucosidase) e xilanases foram avaliados e comparados com as condições estáticas. Foi notável o efeito positivo sobre a produção de celulases e xilanases dos cultivos de FES sob condições controladas. A melhor produção enzimática foi conseguida com um teor de umidade inicial do substrato de 70%, a 28 °C e uma umidade do ar de entrada de 80%, e taxa de fluxo de ar de 20 mL/min. Esta condição selecionada foi utilizada para caracterização em termos de perfil de cinética e estudos de análise respirométrica. Os resultados desse estudo estão detalhados nos itens a seguir.

5.1 Efeito do teor de umidade inicial

Estudos de caracterização da produção de celulases e xilanases por *A. oryzae* cultivados sob condições operacionais controladas de FES foram realizados num biorreator instrumentado de escala laboratorial. A fim de comparar a eficácia do sistema de biorreator utilizado, um conjunto semelhante de cultivos foi conduzido sob condições de aeração estática.

Inicialmente, o efeito do teor de umidade inicial na produção de celulases e xilanase foram investigados através do cultivo dos fungos por 72 h a 35 °C a diferentes teores de umidade iniciais (50, 60, 70, e 80%). Uma comparação do efeito do teor de umidade em termos de produção de endoglucanase, β -glucosidase, FPase e xilanases sob aeração forçada e estática é apresentado na Figura 12.

É notável o efeito positivo dos cultivos em condições controladas de aeração forçada, haja vista que a produção de celulases e xilanases foi significativamente mais elevadas do que em fermentações realizadas sob condições estáticas. Uma menor produção de enzimas em condições estáticas provavelmente está relacionada à limitação de oxigênio durante o crescimento de fungos, já que o O₂ é transferido principalmente por difusão. Além disso, a transferência de calor e dissipação de CO₂ são também favorecidas sob condições de aeração forçada.

Entre os vários parâmetros operacionais que afetam a eficiência do processo de FES, o teor de umidade é um dos mais importantes. Se o teor de umidade é muito alto, os espaços vazios nos sólidos são cheios com água, resultando na limitação de oxigênio. No outro extremo, se o teor de umidade for muito baixo, o crescimento do microrganismo é prejudicado (RAGHAVARAO et al., 2003). Consequentemente, a identificação da umidade ótima para cada substrato sólido é crucial para a promoção de condições favoráveis de crescimento, e para a produção satisfatória de metabólitos. No entanto, o valor do teor de umidade ótima depende tanto do substrato sólido quanto do microrganismo utilizado.

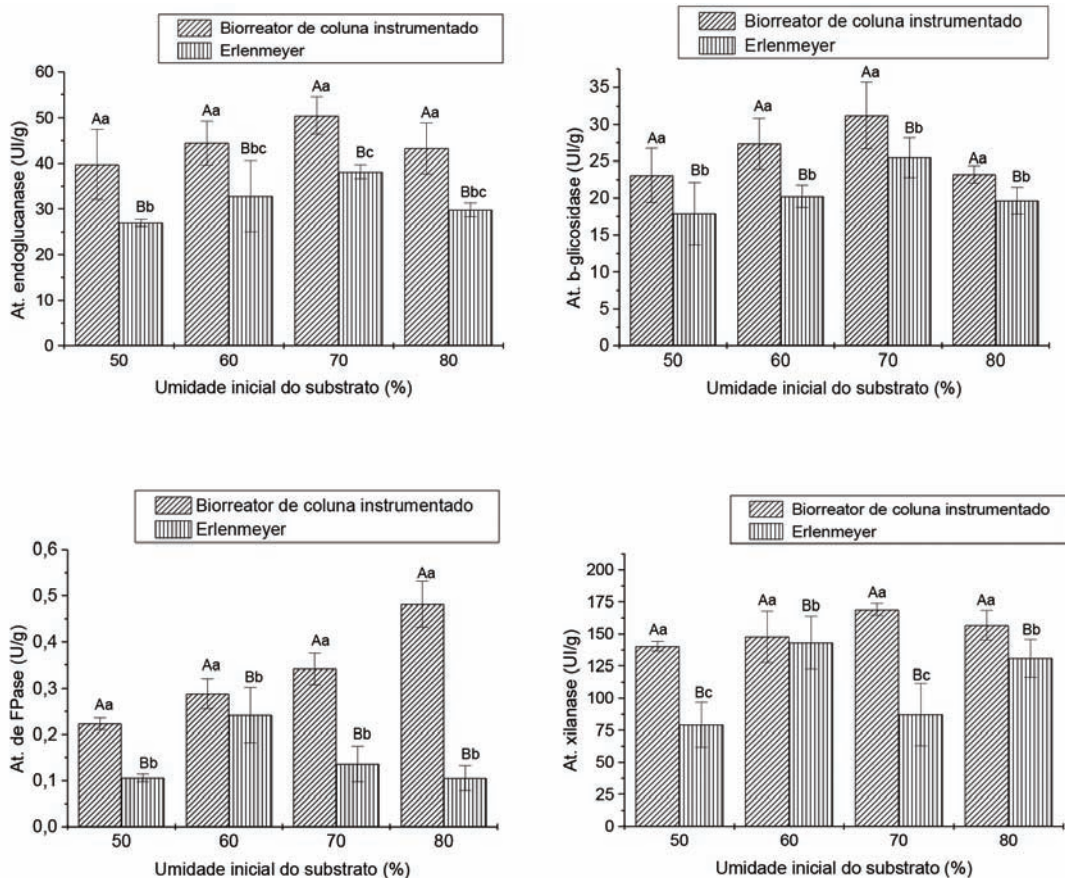


Figura 12. Efeito do teor de umidade inicial sob produção de endoglucanase, β -glucosidase, FPase e xilanases por *A. oryzae* cultivado em FES sob aeração forçada e estática. Letras minúsculas (a, b e c) no gráfico indicam a comparação entre as diferentes umidades no biorreator e Erlenmeyer. Letras maiúsculas (A e B) no gráfico indicam a comparação entre cultivos no biorreator e no Erlenmeyer. Estas diferenças foram calculadas pelo teste de Tukey quando o valor de F para a interação foi considerado significativo. As colunas que apresentam letras diferentes (a, b, c ou A, B) difere significativamente pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Os resultados obtidos demonstraram que o teor de umidade inicial desempenhou um papel importante na produção de celulasas e xilanases pelo *A. oryzae* em cultivos realizados sob sistema de aeração estática. No entanto, o *A. oryzae* não foi muito sensível a variações no teor de umidade do substrato quando foi usado um sistema de biorreator com condições controladas de aeração forçada para produção de celulasas e xilanases.

5.2 Efeito da temperatura

Nessa etapa do estudo, os cultivos foram realizados nas temperaturas de 28, 30, 32, 35, e 37 °C usando os sistemas de aeração estática e forçada em biorreator instrumentado, e o teor de umidade inicial de substrato foi fixado em 70%. Uma comparação do efeito da temperatura em termos de atividade de endoglucanase, β -glucosidase, FPase e xilanase sob os sistemas de aeração forçada e estática são apresentadas na Figura 13.

Para este conjunto de cultivos foi notável o efeito positivo sob condições controladas de aeração forçada, uma vez que a produção de celulasas e xilanases foram significativamente maiores nas fermentações com aeração forçada do que nas realizadas sob condições estáticas. Isto pode ser explicado a partir das condições ambientais mais favoráveis obtidas no sistema de biorreator, como uma dissipação de calor eficiente, evitando-se gradientes de temperatura devido ao calor gerado como resultado da atividade microbiana.

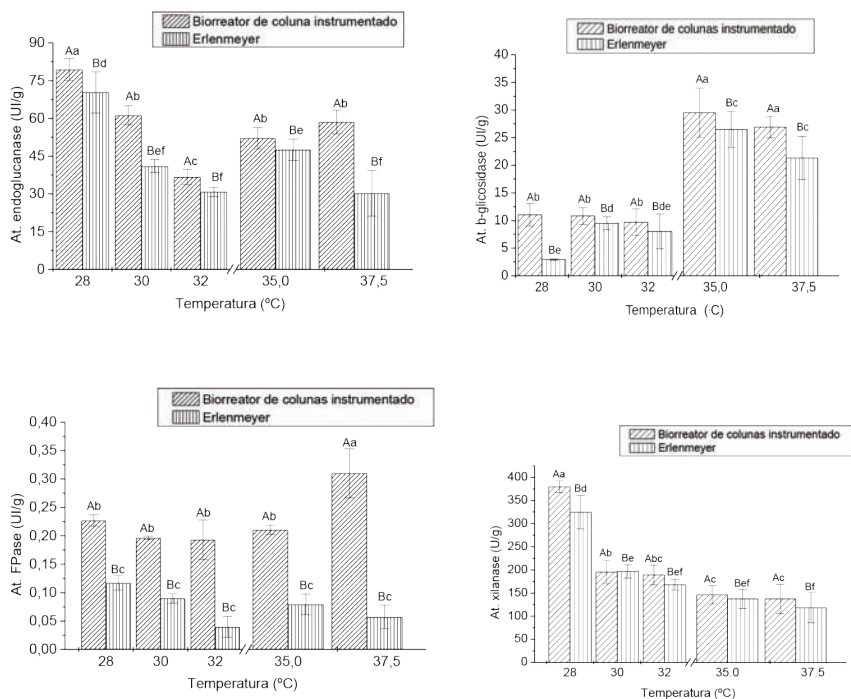


Figura 13. Efeito da temperatura sob (a), produção de endoglucanase, (b) β -glucosidase (c) FPase e (d) xilanase por *A. oryzae* cultivado em FES com aeração forçada e estática. Letras minúsculas (a, b, c, d, e, f) no gráfico indicam a comparação entre as diferentes temperaturas utilizadas para a fermentação no biorreator e Erlenmeyer. Letras maiúsculas (A e B) no gráfico indicam a comparação entre cultivos no biorreator e no Erlenmeyer. Estas diferenças foram calculadas pelo teste de Tukey quando o valor de F para a interação foi considerado significativo. As colunas que apresentam letras diferentes (a, b, c, d, e, f ou A, B) difere significativamente pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

É importante salientar que a temperatura é uma variável importante na FES e que afeta o crescimento microbiano e, por conseguinte, interfere na formação dos produtos de interesse. De forma semelhante ao efeito do teor de umidade, a caracterização particular de cada microrganismo, em termos de influência da temperatura na cinética de crescimento e formação de produto, é essencial para o desenvolvimento de bioprocessos para a FES. Com base nos resultados anteriores, o teor de umidade inicial de 70% e à temperatura de 28 °C foram selecionadas para a avaliação dos perfis de produção de celulasas e xilanasas durante um período de 120 h de cultivo.

5.3 Análise respirométrica

A evolução do CO₂ durante o processo de fermentação foi monitorado através de um sensor ligado à corrente de gás que sai das colunas do sistema de biorreator instrumentado. Dados de CO₂ podem fornecer elementos importantes para a compreensão das relações entre o crescimento dos fungos e a produção de enzimas, uma vez que é difícil medir a biomassa microbiana em FES, devido à dificuldade de separar a biomassa do substrato utilizado para a fermentação. A Figura 14 apresenta a evolução do CO₂ sob as fermentações realizadas para avaliar os efeitos do teor de umidade inicial e temperatura.

Pode-se observar que as curvas de evolução do CO₂ representadas na Figura 14 são muito semelhantes. Isso pode implicar que o crescimento do fungo não foi afetado pelos diferentes teores de umidade utilizados, o que está de acordo com a observação anterior de que a produção de celulasas e xilanasas não foram significativamente afetadas pela umidade inicial ao se utilizar um sistema de biorreator com aeração controlada e condições de umidade relativa do ar.

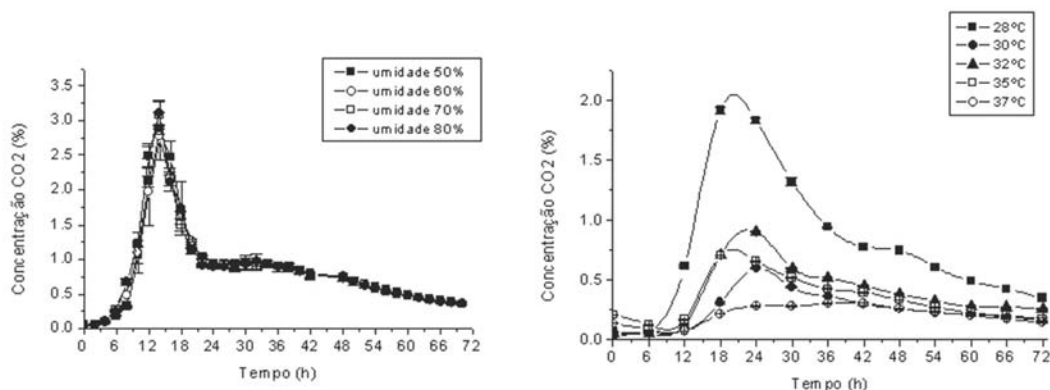


Figura 14. Evolução de CO₂ durante a produção de celulasas e xilanasas pelo *A. oryzae* cultivado sob diferentes teores de umidade iniciais e diferentes temperaturas.

Em termos do efeito da temperatura sobre o crescimento dos fungos, pode-se observar que as curvas de evolução de CO₂ representadas na Figura 34b são muito distintas, apresentando um crescimento notável quando o cultivo foi realizado a 28 °C. Este crescimento significativamente favorável a 28 °C está de acordo com a condição de maior produção de endoglucanase e xilanase.

A caracterização de uma nova linhagem de *Aspergillus oryzae* isolado da Floresta Amazônica para produção de celulasas e xilanasas com o uso da fermentação em estado sólido sob condições operacionais controladas foi estudada em um biorreator de coluna instrumentado. Os resultados obtidos nesse estudo permitiram a seleção de variáveis que podem ser ajustadas de modo a melhorar a produção de celulasas e xilanasas. Esses resultados têm grande importância e potencial de aplicação na ampliação de escala do processo de FES.

6. Considerações finais

Apesar de todas as vantagens da fermentação em estado sólido (FES), esse processo ainda esbarra em uma desvantagem limitante de sua aplicação de uma forma mais ampla e direta em processos industriais: a dificuldade de monitoramento e controle das diversas variáveis envolvidas no processo. Na FES, o controle da temperatura, umidade, pH e troca de gases são fundamentais para o crescimento microbiano e a consequente produção de metabólitos de interesse. Fazer isso em um meio sólido e heterogêneo é um desafio.

Portanto, existe uma demanda para o desenvolvimento de instrumentação e sensores que permitam a implantação de um sistema de controle e automatização no processo de FES. Essa é uma etapa fundamental para o desenvolvimento destes biorreatores em escala industrial, uma vez que a FES, apesar de gerar elevados rendimentos para a produção de enzimas, impõe uma série de limitações operacionais que dificultam seu escalonamento.

Esse processo em escala industrial poderá gerar um impacto bastante representativo, pois está diretamente relacionado à viabilização de uma rota tecnológica que permite o aproveitamento do material celulósico proveniente de resíduos agroindustriais, tornando possível a diversificação das fontes de matéria-prima para a produção de biocombustíveis e outros produtos de interesse para o agronegócio.

Referências

ABDESHAHIAN, P. et al. Solid Substrate Fermentation for Cellulase Production Using Palm Kernel Cake as a Renewable Lignocellulosic Source in Packed-bed Bioreactor. **Biotechnology and Bioprocess Engineering** [s. l], v. 16, n. 2, p. 238-244, 2011. ISSN

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

1226-8372. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000290070800004 >. Acesso em: 05 fev. 2015.

ASSAMOI, A. A. et al. Solid-state fermentation of xylanase from *Penicillium canescens* 10-10c in a multi-layer-packed bed reactor. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [S. l.], v. 145, n. 1-3, p. 87-98, mar. 2008. ISSN 0273-2289. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000255112300011 >. Acesso em: 05 fev. 2015.

BELLON-MAUREL, W.; ORLIAC, O.; CHRISTEN, P. Sensors and measurements in solid state fermentation: a review. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 38, n. 6, p. 881-896, jan. 2003. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000181199400007 >. Acesso em: 05 fev. 2015

BERTUCCI NETO, V. et al. Sistema automatizado para processo de fermentação em estado sólido: produção de enzimas pelo fungo *Trichoderma harzianum*. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS – SINAFERM, 18., 2010, Caxias do Sul. [S. l.: s.n], 2010.

BHAT, M. K. Cellulases and related enzymes in biotechnology. **Biotechnology Advances**, [S. l.], v. 18, n. 5, p. 355-383, 2000. ISSN 0734-9750. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975000000410> >. Acesso em: 05 fev. 2015.

BRIJWANI, K.; OBEROI, H. S.; VADLANI, P. V. Production of a cellulolytic enzyme system in mixed-culture solid-state fermentation of soybean hulls supplemented with wheat bran. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 120-128, jan. 2010. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000274071200018 >.

COUTO, S. R.; SANROMAN, M. A. Application of solid-state fermentation to food industry - a review. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 76, n. 3, p. 291-302, out. 2006. ISSN 0260-8774. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000237770200004 >.

DHILLON, G. S. et al. Value-addition of agricultural wastes for augmented cellulase and xylanase production through solid-state tray fermentation employing mixed-culture of fungi. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 34, n. 1, p. 1160-1167, jul. 2011. ISSN 0926-6690. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000293320100052 >.

DIAZ, A. B. et al. Solid state fermentation in a rotating drum bioreactor for the production of hydrolytic enzymes. **Icheap-9: 9th International Conference on Chemical and Process Engineering**, [S. l.], v. 17, n. 1-3, p. 1041-1046, 2009. ISSN 1974-9791. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000270930200174 >.

DURAND, A. Bioreactor designs for solid state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 13, n. 2-3, p. 113-125, mar. 2003. ISSN 1369-703X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000180950500005 >.

FARINAS, C. et al. Modeling the effects of solid state fermentation operating conditions on endoglucanase production using an instrumented bioreactor. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 34, n. 1, p. 1186-1192, jul. 2011. ISSN 0926-6690.

FONSECA, R. F. **Sistema de controle de fluxo, temperatura e umidade relativa do ar para processos de fermentação em estado sólido**. 2012. 110 f. Dissertação

(Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

GALANTE, Y.; DE CONTI, A.; MONTEVERDI, R. Application of Trichoderma enzymes in food and feed industries. In: HARMAN, G. F.; KUBICEK, C. P. (Org.). **Trichoderma & Gliocladium: Enzymes, biological control and commercial applications**. v. 2. Londres: Taylor & Francis, 1998. p. 327-342.

GERVAIS, P.; MOLIN, P. The role of water in solid-state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 13, n. 2-3, p. 85-101, mar. 2003. ISSN 1369-703X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000180950500003>.

GRASSIN, C.; FAUQUEMBERGUE, P. W. (Org.). **Industrial Enzymology**, [S. l.]: Macmillan, p. 226-234, 1996.

HOLKER, U.; HOFER, M.; LENZ, J. Biotechnological advantages of laboratory-scale solid-state fermentation with fungi. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 64, n. 2, p. 175-186, abr. 2004. ISSN 0175-7598.

HWANG, H. T. et al. Lipase-catalyzed process for biodiesel production: protein engineering and lipase production. **Biotechnology and bioengineering**, [S. l.], v. 111, n. 4, p. 639-653, abr. 2014. ISSN 0006-3592. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000332008500001>. Acesso em: 05 fev. 2015.

KALOGERIS, E. et al. Performance of an intermittent agitation rotating drum type bioreactor for solid-state fermentation of wheat straw. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 86, n. 3, p. 207-213, fev. 2003. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000180080100001>.

KAMM, B.; KAMM, M. Principles of biorefineries. **Applied Microbiological Biotechnology**, [S. l.], v. 64, n. 2, p. 137-145, 2004.

LONSANE, B. K. et al. Scale-up strategies for solid-state fermentation systems. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 27, n. 5, p. 259-273, set. 1992. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1992JN35300001>.

LYND, L. et al. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, [S. l.], v. 66, n. 3, p. 506-577, set. 2002. ISSN 1092-2172.

NAGEL, F. et al. Temperature control in a continuously mixed bioreactor for solid-state fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, [S. l.], v. 72, n. 2, p. 219-230, jan. 2001. ISSN 0006-3592. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000166233500010>.

PANAGIOTOU, G. et al. Production of cellulolytic and xylanolytic enzymes by *Fusarium oxysporum* grown on corn stover in solid state fermentation. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 37-45, jul. 2003. ISSN 0926-6690. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000183480200005>.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; MITCHELL, D. New developments in solid state fermentation: I-bioprocesses and products. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 35, n. 10, p. 1153-1169, jul. 2000. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000088155200010>.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

PIROTA, R. et al. Enhancing xylanases production by a new Amazon Forest strain of *Aspergillus oryzae* using solid-state fermentation under controlled operation conditions. **Industrial Crops and Products**, [S. I.], v. 45, p. 465-471, fev. 2013. ISSN 0926-6690. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000316832000067>.

POLIZELI, M. et al. Xylanases from fungi: properties and industrial applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S. I.], v. 67, n. 5, p. 577-591, jun. 2005. ISSN 0175-7598. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000229722400001>.

RAGHAVARAO, K.; RANGANATHAN, T.; KARANTH, N. Some engineering aspects of solid-state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, [S. I.], v. 13, n. 2-3, p. 127-135, mar. 2003. ISSN 1369-703X.

RAIMBAULT, R. General and microbiological aspects of solid substrate fermentation. **Electronic Journal of Biotechnology**, [S. I.], v. 1, p. 3-45, 1998.

RATHBUN, B. L.; SHULER, M. L. Heat and mass-transfer effects in static solid-substrate fermentations - design of fermentation chambers. **Biotechnology and Bioengineering**, [S. I.], v. 25, n. 4, p. 929-938, 1983. ISSN 0006-3592. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1983QL43400004>.

RODRIGUEZ-ZUNIGA, U. F. et al. Integrated strategies to enhance cellulolytic enzyme production using an instrumented bioreactor for solid-state fermentation of sugarcane bagasse. **Bioenergy Research**, [S. I.], v. 6, n. 1, p. 142-152, mar. 2013. ISSN 1939-1234. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000314518300014>.

SANCHEZ, S.; DEMAINE, A. L. Enzymes and bioconversions of industrial, pharmaceutical, and biotechnological significance. **Organic Process Research & Development**, [S. I.], v. 15, n. 1, p. 224-230, jan./fev. 2011. ISSN 1083-6160. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000286306100025>.

SAUCEDO-CASTANEDA, G. et al. Online automated monitoring and control-systems for CO₂ and O₂ in aerobic and anaerobic solid-state fermentations. **Process Biochemistry**, [S. I.], v. 29, n. 1, p. 13-24, 1994. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1994MM38400003>.

SINGHANIA, R. R. et al. Recent advances in solid-state fermentation. **Biochemical Engineering Journal** [S.I.], v. 44, n. 1, p. 13-18, abr. 2009. ISSN 1369-703X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000264643300003>.

SOCCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. S. Overview of applied solid-state fermentation in Brazil. **Biochemical Engineering Journal** [S.I.], v. 13, n. 2-3, p. 205-218, mar. 2003. ISSN 1369-703X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000180950500014>.

SONI, S. et al. Bioconversion of sugarcane bagasse into second generation bioethanol after enzymatic hydrolysis with in-house produced cellulases from *aspergillus* sp S(4)B(2)F. **Bioresources**, [S. I.], v. 5, n. 2, p. 741-757, 2010. ISSN 1930-2126.

STANBURY, P. F.; WHITAKER, A. **Principles of fermentation technology**. Oxford: Pergamon, 1993.

THOMAS, L.; LARROCHE, C.; PANDEY, A. Current developments in solid-state

fermentation. **Biochemical Engineering Journal** [S.I.], v. 81, p. 146-161, dez. 2013. ISSN 1369-703X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000329772500018 >.

VAN ZYL, W. H. et al. Fungal beta-mannanases: mannan hydrolysis, heterologous production and biotechnological applications. **Process Biochemistry**, [S.I.], v. 45, n. 8, p. 1203-1213, ago. 2010. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000280382800001>.

VITCOSQUE, G. L. et al. Production of biomass - degrading multienzyme complexes under solid-state fermentation of soybean meal using a bioreactor. **Enzyme Research** [S.I.], p. 9, 2012.

XIA, L. M.; CEN, P. L. Cellulase production by solid state fermentation on lignocellulosic waste from the xylose industry. **Process Biochemistry**, [S.I.], v. 34, n. 9, p. 909-912, out. 1999. ISSN 1359-5113. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000083546800006>.

ZANELATO, A. I. et al. Endoglucanase production with the newly isolated myceliophthora sp I-1D3b in a packed bed solid state fermentor. **Brazilian Journal of Microbiology** [S.I.], v. 43, n. 4, p. 1536-1544, out./dez. 2012. ISSN 1517-8382. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000315286400038>.

Capítulo 8

Sensores para líquidos e gases

Adonai Gimenez Calbo, Daniel Souza Corrêa,
Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.

1. Introdução

Definições técnicas e importância dos sensores

De maneira geral, os sensores estão inseridos no cotidiano da vida das pessoas, incluindo suas inúmeras aplicações, por exemplo, na área de sensores biomédicos para detecção de doenças, para determinação da qualidade de alimentos e água, sistemas de segurança em automóveis, aviões, entre outras, razão pela qual governos de vários países fazem investimentos maciços em pesquisa, desenvolvimento e inovação na área de sensores, transdutores e atuadores. A importância industrial do mercado de sensores é evidenciada pelo montante financeiro que este setor movimenta e, de acordo com o site BCC Research¹, atingiu US\$ 68,2 bilhões em 2012, e deve aumentar para US\$ 79,5 bilhões em 2014, atingindo a cifra de US\$ 116,1 bilhões em 2019.

Antes de tratar especificamente do funcionamento de diversos tipos de sensores é importante que se conheça algumas definições de termos técnicos que serão empregados ao longo deste capítulo, como mostrados a seguir. Um transdutor pode ser definido com um dispositivo que transforma uma forma de energia em outra, ou seja, é um conversor de energia. Como exemplo de transdutor podemos citar o microfone, o termômetro e a antena. Já um sensor pode ser definido como um dispositivo que produz um sinal a partir da conversão de uma medida física, química, óptica ou biológica. Apesar de

¹ [http://www.bccresearch.com/pressroom/ias/global-market-sensors-expected-increase-\\$116.1-billion-2019](http://www.bccresearch.com/pressroom/ias/global-market-sensors-expected-increase-$116.1-billion-2019).

muitas vezes o termo sensor ser utilizado como sinônimo de transdutor, o primeiro implica numa maior capacidade de aquisição das quantidades físicas/químicas, as quais não podem ser notadas pelos sentidos humanos devido ao seu baixo limiar de detecção (mas vale ressaltar que usualmente o processo de sensoriamento envolve uma etapa de transdução de sinal). Já um atuador pode ser definido como um transdutor que recebe um sinal de entrada e o converte numa ação física baseada neste sinal (dispositivo mecânico).

Conceitos importantes em medidas relacionadas a sensores

A exatidão está relacionada à capacidade de um instrumento de medida em fornecer resultados próximos ao valor verdadeiro (real) da quantidade medida. Contudo, este valor verdadeiro, ou ideal, só seria possível de ser medido por um instrumento de medida "perfeito", o que não é passível de realização devido à indeterminação inerente de qualquer medida experimental. Deste modo, os chamados valores verdadeiros de uma quantidade são aqueles atribuídos e aceitos, mas que invariavelmente possuem um grau de incerteza. No caso de sensores, a exatidão é determinada através de calibração estática ou em regime permanente, no qual todos os parâmetros de entradas do sensor são mantidos constantes, exceto aquele em estudo, e que é variado lentamente e gravado. O gráfico de valores de saída versus valores de entrada formam a chamada curva de calibração do sensor.

Qualquer discrepância entre o valor real e a leitura do equipamento (neste caso o resultado obtido) é chamada de erro, sendo chamada de "erro absoluto" a diferença entre o resultado obtido e o valor real, ou seja, "erro absoluto = resultado obtido - valor real". Apesar desta definição, usualmente o erro é adotado como o "quociente entre o erro absoluto e o valor real (aceito)" da quantidade medida.

Alguns conceitos importantes para a classe de sensores incluem:

Precisão: caracterizada pela capacidade de um instrumento de medida em fornecer a mesma leitura (com concordância de valor) para medidas repetidas de uma mesma quantidade, sob as mesmas condições (operador, ambiente etc.), sem se preocupar com a coincidência ou discrepância entre o valor verdadeiro e aquele medido. Desta maneira, a precisão é uma condição necessária, mas não suficiente para se atingir exatidão numa medida.

Repetibilidade: caracterizada pela concordância entre resultados sucessivos obtidos com o mesmo método, sob as mesmas condições e em um curto intervalo de tempo. Em termos quantitativos, a repetibilidade é o valor mínimo que excede o valor (absoluto) da diferença entre duas leituras sucessivas, sob as mesmas condições.

Reprodutibilidade: também é relacionada ao grau de concordância entre leituras sucessivas quando uma quantidade é medida por um determinado método sob as mesmas condições, mas neste caso quando realizadas em um maior intervalo de tempo, ou por operadores, instrumentos e laboratórios diferentes. Em termos quantitativos, a reprodutibilidade é o valor mínimo que excede o valor (absoluto) da diferença entre duas medidas realizadas sob as condições supracitadas.

Desvio (*drift*): característica relacionada à mudança ou flutuação da resposta do sensor com o tempo, causadas por degradações ou instabilidades (como envelhecimento do material sensatoivo, “envenenamento” do sensor etc.) que podem alterar sua sensibilidade.

Sensibilidade: definida como o coeficiente angular da curva de calibração, ou seja, quanto o sinal de saída se alterar ao se modificar a quantidade que está sendo medida.

Linearidade: parâmetro que descreve a proximidade da curva real (medida) de um sensor em comparação à curva ideal.

Resolução: é a mínima mudança incremental detectável no sinal do parâmetro de entrada que pode ser detectada no sinal de saída.

Histerese: refere-se à diferença entre dois valores de saída correspondentes ao mesmo sinal de entrada, dependendo da direção (aumento ou diminuição) de valores de entrada sucessivos.

2. Princípio geral de um sensor químico

Um sensor químico pode ser definido como um dispositivo que transforma uma informação química num sinal mensurável (PALLAS-ARENY; WEBSTER, 2001). A informação química pode ser originada de uma reação que ocorre entre o analito e a camada sensatoiva ou outra mudança de propriedade física, como pH, condutividade elétrica etc. O sinal é gerado pelo contato do analito com a camada ativa, por meio de processos físicos ou químicos, os quais são detectados por um transdutor e convertidos em um sinal de saída (SKOTHEIM et al., 1998; CHANDRASEKHAR, 1999; PALLAS-ARENY; WEBSTER, 2001). Este sinal é então processado por métodos de reconhecimento padrão, do qual são obtidos dados analíticos.

Sensores químicos podem ser classificados de acordo com: i) natureza do analito e quantidade a ser medida (pH, umidade, líquido e gases), ii) tipos de espécies sensatoivas (sensores químicos e biológicos); iii) propriedade a ser medida (resistência e capacitância elétrica, fluorescência), princípio de transdução (potenciométrico, amperométrico, voltamétrico, condutométrico) e mecanismos de reconhecimento molecular (microbial, DNA, enzimático, imunossensor etc.), e vi) especificidade (específico, semiespecífico e

não específico). Usualmente um sensor é classificado em mais de um tipo de classificação (D'AMICO et al., 2000; MCQUADE et al., 2000; PALLAS-ARENY; WEBSTER, 2001; RIUL et al., 2010)

Entre os diversos tipos de sensores para líquidos e gases destacam-se a “língua eletrônica” e o “nariz eletrônico”, que se baseiam em medidas de reconhecimento padrão baseados no “paladar” e “cheiro” das substâncias analisadas, utilizando o conceito chamado de “seletividade global”. Neste tipo de reconhecimento padrão, não existe a presença de sensores específicos para cada uma das substâncias presentes nos alimentos, mas, pelo contrário, o sistema sensor reconhece a impressão digital do alimento como um todo.

Por exemplo, a língua eletrônica já foi aplicada com sucesso para identificar e classificar líquidos de composição similar, como diferentes tipos de vinho, sucos etc (RIUL et al., 2004; MEDEIROS et al., 2009). O termo “língua eletrônica” é empregado devido à similaridade do sistema com o sistema gustatório humano em termos de sensoriamento, transdução e reconhecimento de sinal. Uma língua eletrônica é usualmente composta por um conjunto de sensores não específicos (unidades sensitivas), as quais, sob contato com analitos específicos, fornecem um padrão de respostas ou impressão digital. Os sinais de saída são então processados por técnicas de reconhecimento de padrão ou inteligência artificial, fornecendo informações quantitativas ou qualitativas (WINQUIST et al., 1997; SKOTHEIM et al., 1998; WIDE et al., 1998; RIUL et al., 2010). A natureza não específica do conjunto de sensores não permite a identificação de cada substância em separado, mas responde pelo grupo de substâncias presentes na solução, cujos efeitos de sensibilidade cruzada e supressão fornecem a impressão digital da amostra. Esta impressão digital, em termos de sabor, pode ser classificada em cinco sabores básicos: salgado, azedo, doce, amargo e umami, sendo o último o gosto dado pela combinação dos básicos.

Processamento de dados para conjunto de sensores

A utilização de um conjunto de sensores facilita a identificação e discriminação de amostras com composição similares. Por exemplo, quando o sistema em estudo tem composição química complexa, como vinhos e sucos, os sensores não específicos apresentam grande utilidade. Apesar da utilização de um número elevado de sensores ocasionar aumento nos custos de produção e na complexidade dos dados obtidos, a utilização de um conjunto de sensores não específicos (baixa seletividade) contribui para o aumento da capacidade de reconhecimento de padrão (assinaturas digitais específicas). Esta redundância de sinal, similarmente ao sistema olfatório e gustatório humano, aumenta a sensibilidade e reconhecimento do padrão (ALBERT et

al., 2000). Quando se trabalha com um conjunto de sensores que fornecem uma quantidade enorme de dados a ser coletada, torna-se importante a adoção de procedimentos como o estabelecimento da linha de base e reconhecimento de padrões, possibilitando a eliminação de sinais de ruídos e drifts (JURS et al., 2000). Além disto, a manipulação da linha de base possibilita uma comparação dos dados de saída de maneira mais precisa, já que, dependendo da metodologia empregada, torna-se muito difícil a fabricação de sensores idênticos.

Métodos de reconhecimento padrão podem empregar análise multivariada ou inteligência artificial para obtenção de sinais analíticos representativos. A análise multivariada tipicamente trabalha com a redução do número de variáveis geradas pelo conjunto de sensores sem perda da informação, enquanto a inteligência artificial emula a capacidade de aprendizado para o reconhecimento de padrões. Métodos importantes para processamento de dados em sensores químicos incluem a Análise das Componentes Principais (PCA), regressão linear multivariada, análise discriminante linear, método dos mínimos quadrados, redes neurais artificiais e lógica Fuzzy, bem como métodos mais sofisticados de visualização de dados, que incluem (MORAES et al., 2010; VOLPATI et al., 2012):

Sensores condutométricos

Sensores condutométricos são baseados em medidas de condutividade elétrica da resposta do sensor em contato com o analito investigado. Estas mudanças podem resultar por interações redox ou interações ácido/base entre a camada sensativa e a espécie química presente no analito. Os métodos empregados para interrogar os sensores são baseados em medidas de condutividade, resistividade, impedância e admitância. Cada sensor responde diferentemente à presença do analito, originando um padrão de resposta (ou impressão digital), que é posteriormente processada por métodos de reconhecimento de padrão, com o intuito de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre o analito. Técnicas utilizando corrente alternada ou contínua, como medidas de 2 e 4 pontas, e aquelas empregando conjunto de microeletrodos interdigitados são bastante empregadas. O método de 2 pontas consiste em aplicar uma voltagem e medir o fluxo de corrente através do material. Já o método de quatro pontas mostra-se superior ao de duas pontas, devido ao aumento da área de contato entre o eletrodo e a camada ativa.

Outra técnica empregada utilizada para medir propriedades condutivas de líquidos é a língua eletrônica, que pode empregar a técnica de espectroscopia de impedância para interrogar os sensores, sem a necessidade da utilização de um eletrodo de referência. Este dispositivo é baseado em um

conjunto de sensores compostos por eletrodos interdigitados recobertos com filmes poliméricos nanoestruturados, e imersos em um meio líquido contendo o analito de interesse sob investigação (RIUL et al., 2002), como mostrado na Figura 1 (a). Em b é mostrado uma foto do aparato experimental.

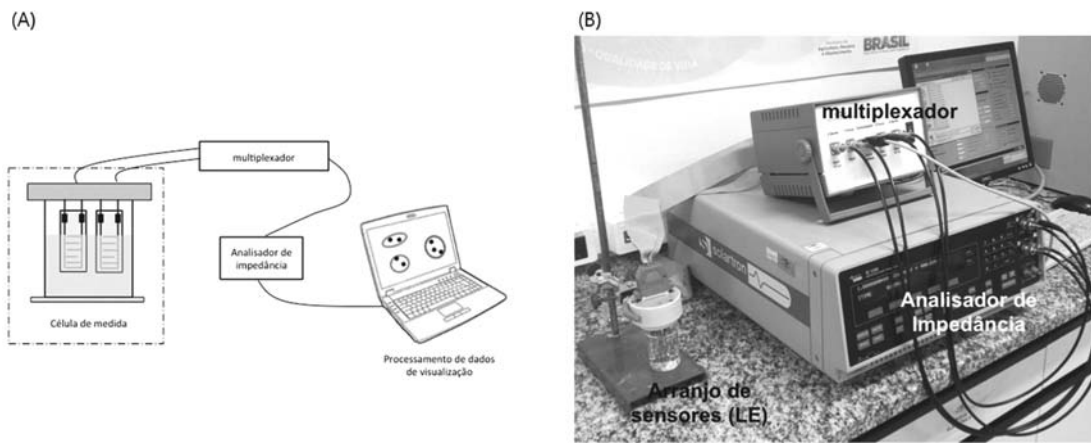


Figura 1. (A) Montagem experimental do sistema lingual eletrônico baseado em medidas de impedância elétrica. Na imagem é mostrada uma célula de medida contendo eletrodos interdigitados cobertos com filmes poliméricos, que é imersa num líquido contendo o analito a ser investigado (Adaptado de CORREA et al. (2014)). Em (B) é mostrado uma foto do aparato experimental.

Pesquisadores da Embrapa em parceria com colaboradores de universidades brasileiras (DOS SANTOS et al., 2003; FERREIRA et al., 2003a, 2003b, 2007; MEDEIROS et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2012; RIUL et al., 2002, 2003a, 2003b, 2004) desenvolveram com sucesso uma língua eletrônica artificial baseada em eletrodos interdigitados recobertos com filmes nanoestruturados de polímeros condutores e moléculas orgânicas. Estes filmes foram depositados nos eletrodos utilizando as técnicas de automontagem (LBL) e de Langmuir-Blodgett (LB). Este sistema já foi empregado com sucesso para analisar água minerais e contaminadas, sucos, vinhos, café, chá, e também substâncias que compõem os 4 sabores básicos: salgado, azedo, doce e amargo, conseguindo detectar variações de até partes por bilhão (ppb).

Alguns dos polímeros conjugados típicos utilizados nestes sensores incluem polianilina, polipirrol, politiofeno, entre outros. Filmes poliméricos nanoestruturados em sensores geralmente fornecem respostas rápidas e alta sensibilidade quando comparados a filmes convencionais. Novas metodologias empregando polímeros conjugados com nanopartículas, nanotubos de carbono e nanofibras também têm sido empregadas com o objetivo de aumentar a sensibilidade e reprodutibilidade dos sistemas.

Outros tipos de sensores químicos

Sensores gravimétricos: são sensores baseados em medidas da alteração da sorção/dessorção de espécies químicas na camada sensotiva do sensor, que levam a uma mudança nas propriedades de massa ou de propagação das ondas, e que podem ser corretamente quantificadas em relação ao analito estudado (LUCKLUM; HAUPTMANN 2006; WEI et al., 2009). Há três tipos de sensores gravimétricos mais comuns, os quais são baseados na microbalança de cristal de quartzo, onda acústica superficial (JURS et al., 2000) e sensoriamento nanomecânico (STEFFENS et al., 2014). O princípio da microbalança de quartzo é baseado no deslocamento da frequência de ressonância do cristal piezoelétrico devido a mudanças de massa. Esta mudança é causada pela sorção/dessorção do analito na camada sensotiva, que pode ser empregada na determinação de sua concentração. Mudanças qualitativas e quantitativas da ordem de nanogramas podem ser determinadas. Sensores baseados em ondas acústicas superficiais são baseados no mesmo princípio, mas a diferença é que a onda se propaga através da superfície do cristal piezoelétrico que contém dois transdutores interdigitados. Quando uma frequência de rádio é aplicada no substrato, a contração e a expansão do cristal geram uma onda acústica cujo comprimento de onda é relacionado ao espaçamento interdigitado.

Outros tipos de sensores de grande potencial são os sensores ópticos, e que se baseiam nas mudanças das propriedades ópticas da camada sensotiva quando em contato com o analito de interesse. Entre as propriedades medidas destacam-se a absorvância, reflectância, fluorescência, espalhamento de luz, índice de refração etc, e que podem ser medidas através de fibras ópticas, ressonância de plasma de superfície e fluorescência, entre outros. A seguir mostramos outras tecnologias de sensores, incluindo seu funcionamento e aplicação.

3. Irrigas[®], sensor de diedro e sensor de núcleo

Irrigas[®], sensor de diedro e sensor de núcleo são tecnologias fundamentadas na propriedade de tensão superficial da água. Esta propriedade da água é uma das mais importantes e úteis para a invenção e o desenvolvimento de novos métodos e instrumentos para o manejo de irrigação considerados no histórico livro de Marshall (1959) sobre as relações entre água e solo. De fato, algumas das propriedades físicas consideradas por Marshall, como a constante dielétrica e a condutividade elétrica da água, em comparação com outros materiais, foram básicas para a maioria das invenções relativas a novos instrumentos para medir a umidade e tensão da água no solo.

As vantagens do uso da tensão superficial da água para o desenvolvimento de novos tipos de tensiômetros que podem ser mais simples, práticos ou mais adequados para controles automáticos incluem:

a) é pouco influenciada pela salinidade do solo;

b) o efeito da temperatura sobre a tensão superficial da água é modesto; por exemplo entre 0 e 40 °C a variação é de apenas 8% (VARGAFITK et al., 1983). A estabilidade nesta faixa relevante facilita a fabricação de instrumentos simples para o manejo da irrigação, que podem dispensar correção para a temperatura.

Em 1959, época em que o livro de Marshall é tomado como marco de referência, os sistemas fundamentados na tensão superficial da água para manejo de irrigação eram apenas os tensiômetros comuns de campo, a Câmara de Richards (RICHARDS, 1942) em laboratório, além do pouco conhecido método de campo desenvolvido por Kemper e Amemiya (1958), cuja fundamentação apresenta interessantes similaridades contextuais com as tecnologias Irrigas® e Sensor de Núcleo não Sinterizado, conforme será detalhado. O terceiro método considerado aqui, o tensiômetro de diedro também é uma função da tensão de água e da retenção capilar dela. Neste caso, no entanto, esta capilaridade, ocorre entre uma placa de vidro e outra placa plana de elemento poroso ou vidro, que à época considerada era apenas uma curiosidade de valor didático para a compreensão da movimentação da água no solo, efetuada mediante a aproximação de placas de vidro.

Irrigas®

A água retida por capilaridade nos interstícios de um elemento poroso como uma vela de filtro, ou de uma cápsula de tensiômetro, pode ser parcialmente removida por aplicação de ar comprimido sob pressões crescentes, ou por simples contato com um solo relativamente seco. Aumentando-se lentamente a pressão de ar aplicado, a água contida nos poros escoia progressivamente, e o ar preenche os vazios formados, de maneira que a uma pressão crítica, chamada pressão de borbulhamento (P_B), o ar passa a fluir através do elemento poroso anteriormente saturado com água.

Em casos intermediários com o elemento poroso no solo, a pressão de ar necessária para obter o fluxo forçado de ar através do elemento poroso é menor e de magnitude complementar à tensão da água no solo (eq. 1) (CALBO, 2000; CALBO; SILVA, 2006), tanto que o ar se difunde ou atravessa facilmente o elemento poroso por fluxo de massa quando a tensão da água no solo é de magnitude superior ao valor (P_B):

$$T = P_B - p \quad (1)$$

Onde T é a tensão da água no solo, PB é a pressão de borbulhamento em secagem, e p é a pressão gasosa necessária para forçar a passagem do gás através do elemento poroso.

A aplicação da equação 1 em sistemas comerciais tipo sensores Irrigas® é facilitada, pelo fato de que o fluxo de ar pode ser aumentado em várias ordens de magnitude, enquanto causa um diminuto aumento na pressão p (CALBO, 2000; CALBO; SILVA, 2006). Em um elemento poroso tipo vela de filtro, por exemplo, o fluxo de ar comprimido pode ser aumentado de 0,20 para 40 ml/min por um diminuto acréscimo da pressão de ar inferior a 2 kPa.

A simplicidade e a robustez do sistema descrito entusiasmaram uma equipe, cujo projeto era liderado à época na Embrapa Hortaliças, a organizar um modelo de negócios para viabilizar a tecnologia Irrigas®. A ação envolveu várias etapas, entre as quais foram particularmente importantes a proteção intelectual e o licenciamento, sem exclusividade, da tecnologia. A proteção intelectual foi iniciada pelo depósito do pedido de patente PI 0004264-1 intitulado “sistema de controle gasoso de irrigação baseado na determinação da umidade do solo por meio de cápsulas porosas” no ano de 2000. Um plano de marketing simples com as forças e fraquezas da tecnologia, na sequência da oferta da tecnologia, ocorreu por meio de um evento aberto, de demonstração, no qual participaram três fabricantes de elementos porosos de vela de filtro. Outras empresas especializadas com foco em manejo de irrigação simplesmente não se interessaram pela tecnologia. Os participantes, por outro lado, se impressionaram com a simplicidade e o potencial sistema Irrigas® tanto que as três empresas acabaram licenciando a tecnologia no início de 2002.

Após o licenciamento, o projeto de desenvolvimento de produto nas empresas envolveu desde a produção de sensores Irrigas®, robustos e simples, até o desenvolvimento dos instrumentos automáticos de tensiometria de água no solo. Esta etapa de desenvolvimento exigiu muito de nossos parceiros. A parte mais onerosa nesta inovação, no entanto, foi a introdução do produto no mercado. Entre as licenciantes, apenas a Hidrosense Comércio de Sistemas para Irrigação Ltda teve a necessária liderança e persistência para obter sucesso neste projeto de inovação. Neste sentido, é interessante o relato de um dos licenciados, o Sr. Enison Roberto Pozzani, enquanto expressava sua firme determinação para auxiliar na melhoria dos padrões de manejo de irrigação no Brasil: “O tensiômetro comum foi inventado em 1923, é um instrumento de referência e ainda é praticamente desconhecido e não utilizado por nossos agricultores”.

Em nome de todos que colaboraram nesta ação menciono apenas os colegas: Dr. Washington L. C. Silva por suas intervenções que estimularam a proteção intelectual, a definição do modelo de negócios, e os estudos e a

redação técnica do material de apoio à indústria, além de artigos técnico-científicos, que possibilitaram inclusive a redação do primeiro livro sobre a tecnologia Irrigas® (CALBO; SILVA, 2005) e ao Dr. Waldir A. Marouelli, que elaborou os mais detalhados documentos sobre o uso de sensores Irrigas® para o manejo de irrigação em hortaliças e o primeiro livro prático sobre o Irrigas® (MAROUELLI et al., 2010; MAROUELLI; CALBO, 2009) para facilitar a disseminação da tecnologia com os agricultores, e principalmente o Sr. Enison Roberto Pozzani por seu empreendedorismo, constante vontade de aprender e grande persistência e idealismo que permitiram tornar o Irrigas® uma realidade na Hidrosense.

Os sensores Irrigas® (Figura 2), diferentemente dos tensiômetros comuns, não contêm água livre no interior do elemento poroso e não se tornam instáveis e insensíveis quando sujeitos a tensões de água no solo superiores a 70 kPa. Por esta razão, são sensores estáveis, robustos e mais adequados para automatização, visto que não demandam operações como a complementação de volume de água. Adicionalmente, os sensores do sistema Irrigas® podem ser produzidos industrialmente para atender diferentes faixas de trabalho, em tensões água que podem, inclusive, ser de magnitude maior que a pressão barométrica.

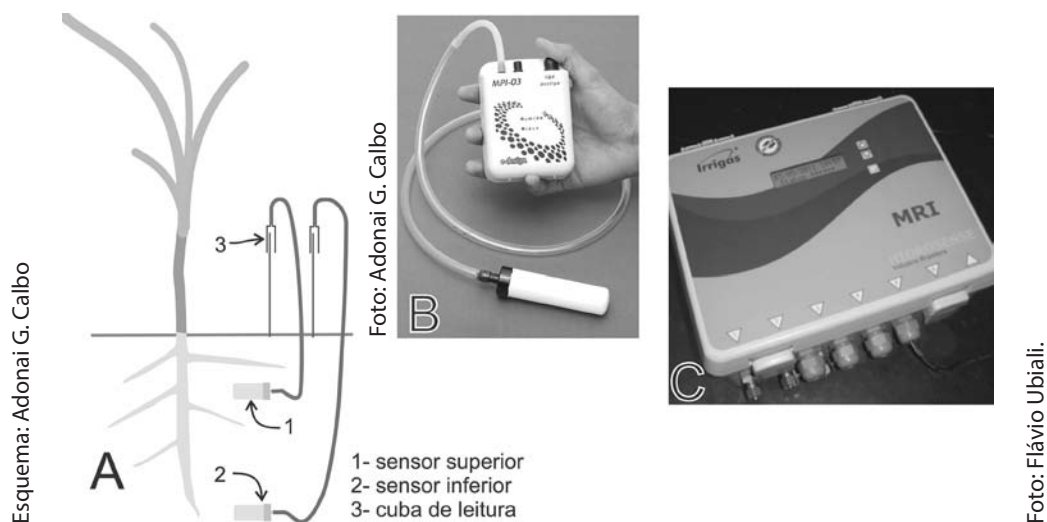


Figura 2. A) Esquema de instalação de sensores pontuais, do tipo Irrigas®; B) Foto de um sensor Irrigas® com monitor portátil de irrigação; C) Foto de um sistema controlador automático de irrigação MRI, um tipo de central de medição digital, normalmente instalada junto da casa de bombas.

O Irrigas® é um sensor de tensão de água no solo pouco influenciado pela temperatura e é praticamente insensível à salinidade, duas variáveis que causam grandes problemas à maioria dos sensores modernos disponíveis no mercado, assim como o sensor de Kemper e Amemiya (1958), que

também usa elementos porosos impregnados de água. O diferencial técnico favorável ao Irrigas® é possuir resposta linear, que não depende de medições difíceis da condutividade gasosa através dos elementos porosos, nem da calibração individualizada dos sensores em uma faixa não linear de respostas. Adicionalmente, o sensor de Kemper e Amemiya (1958) não faz leituras de tensão de água próximas a zero, visto que só é sensível a tensões de água no solo de módulo superior à pressão de borbulhamento (P_B).

Na prática agrícola, os sensores Irrigas® encontraram um nicho particularmente valioso no manejo de irrigação, automatizado ou não, em cultivo protegido, e mais particularmente quando as plantas são cultivadas em substratos orgânicos.

Sensor de núcleo não sinterizado

Visando desenvolver sensores com ampla faixa de leitura de tensões de água no solo para aplicações ao déficit controlado de irrigação e pela possibilidade de leitura direta nos tecidos das plantas, a Embrapa Instrumentação e a Tecnicer Tecnologia Cerâmica Ltda vem trabalhando em conjunto. Nesta cooperação técnica, o trabalho começou focalizando o desenvolvimento de elementos porosos que possam funcionar como sensores do tipo Irrigas®, com ampla faixa de operação (80 a 600 kPa), o que neste sensor é um valor entre zero e uma tensão crítica P_B (eq. 1). Os protótipos gerados neste desenvolvimento estão sendo utilizados em pesquisas de campo, como potenciais ferramentas para o auxílio à aplicação de déficits controlados de irrigação. Diferentes técnicas de déficit controlado de irrigação vêm sendo pesquisadas e utilizadas comercialmente com o intuito de economizar água de irrigação e possibilitar melhorias específicas na qualidade das frutas e hortaliças cultivadas, sem concomitante perda de produtividade.

As dificuldades para definir as condições físico-químicas para a produção destes elementos porosos de tensão crítica elevada (P_B , eq. 1), não foram menores que as dificuldades ocorridas durante a definição dos sensores Irrigas® atualmente disponíveis, com tensões críticas de 15, 25 e 40 kPa. Neste trabalho, entretanto, vislumbrou-se uma alternativa técnica para produzir sensores com valores de P_B finamente ajustado, e isto independentemente da necessidade de uso de procedimentos mais sofisticados, envolvendo a geração de poros definidos por sinterização, ou queima, para cada nova tensão crítica, ou faixa de trabalho, do sensor a ser comercializado.

A solução encontrada foi elaborar um sensor contendo um núcleo não sinterizado de partículas de dimensões especificadas, de materiais estáveis como esferas de vidro, por exemplo. A envoltória deste sensor é um elemento poroso com elevada tensão crítica, que não demanda fino ajuste para fabricação. O elemento poroso externo sinterizado proporciona o equilíbrio

hídrico estacionário entre o sensor e o solo. Esta invenção, após estudos de validação física, foi documentada no pedido de patente BR1020130097721 intitulado “sensor de tensão de água, sistema para caracterização e medições contínuas de água no solo e haste de irrigação” (CALBO et al., 2013). A Embrapa e a Tecnicer Tecnologia Cerâmica esperam que a tecnologia sensor de núcleo não sinterizado chegue em pouco tempo ao mercado.

O sensor de núcleo não sinterizado possibilita a fabricação de lotes de sensores com faixa de trabalho finamente ajustada a baixo custo. Espera-se, na fase inicial de comercialização, que os sensores de núcleo não sinterizado sejam primeiramente introduzidos em nichos do manejo de irrigação, como o manejo irrigação de vasos e jardins, e no controle de irrigação em mini-hortas, neste caso, por sistema pneumático simples. Três foram as razões para esta abordagem inicial do mercado para manejo de irrigação:

a) O sensor de núcleo não sinterizado (Figura 3) é mais adequado ao manejo de irrigação pneumática de baixo custo, pela razão de conter um tubo de saída do ar no qual o ar pressurizado escoar através da face externa do elemento poroso, o que permite até a irrigação com garrafas comerciais de PET operadas sob vácuo parcial;

b) Ainda não há sensores Irrigas® disponíveis para operação entre 0 e 10 kPa, por estes terem se mostrado particularmente inacessíveis ao estabelecimento de protocolos fabricação;

c) Não há disponibilidade de sensores práticos e suficientemente acessíveis para este nicho de mercado, que praticamente não é adequadamente atendido pelos sistemas de manejo de irrigação atuais.

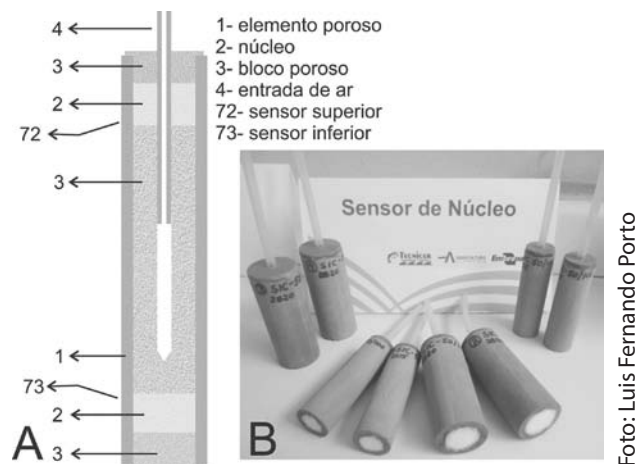


Figura 3. A) Esquema interno do sensor de núcleo não sinterizado; B) Protótipo pré-comercial do sensor de núcleo não sinterizado para medir a tensão de água no solo.

Sensor de Diedro

Idealizado pouco após o sensor Irrigas® no ano de 2000, esta tecnologia foi protegida em 2010 sob a patente PI 1000060-7 (CALBO, 2011; VAZ et al., 2013). O longo intervalo entre a idealização e a publicação da tecnologia deveu-se a duas dificuldades:

a) A tecnologia parecia simples e poderosa demais para não ter sido protegida anteriormente;

b) As aplicações da tecnologia são muito extensas, o que dificultou os testes iniciais de validação física e a redação do pedido de proteção intelectual.

Mesmo após o depósito do pedido de proteção intelectual no INPI, esta tecnologia trouxe uma dificuldade incomum na elaboração do modelo de negócios, causada por um extenso leque de aplicações com pelo menos quatro funções tecnológicas básicas, cada uma delas voltada para nichos industriais e comerciais distintos. Para haver maior chance de sucesso, o modelo de negócios desenvolvido foi simples e focalizou apenas o manejo de irrigação por medição da água nos solos. Ficaram de fora outras aplicações importantes de usos em tecidos de plantas e para medições de atividade de água no ar, por serem aplicações de mercado mais restrito e de maior complexidade de implementação industrial e comercial.

Dentro desta limitação o sensor de diedro foi licenciado focalizando apenas o manejo de irrigação e a tecnologia foi denominada de tensiômetro de diedro (Figura 4). Este sensor mede a tensão da água no solo de acordo com a posição do menisco da água retida por capilaridade entre duas placas montadas formando um ângulo de diedro.

O tensiômetro de diedro é um sensor que pode ser produzido para medir diferentes e amplas faixas de tensão de água no solo e em outros substratos e que permite, portanto, verificar o momento correto para a irrigação, baseado no conceito da tensão crítica de água no solo para as culturas. As tabelas disponíveis na literatura obtidas por tensiômetros comuns de solo e outros instrumentos podem ser diretamente transpostas para este sensor. As vantagens do tensiômetro de diedro em relação ao tensiômetro comum são a menor necessidade de manutenção e a maior flexibilidade de escala de trabalho. Trata-se de um sensor de visualização direta, ou para leitura através de interfaces pneumáticas, elétricas ou ópticas, idealizado para a utilização no campo, casa de vegetação e jardinagem.

Devido às potencialidades mencionadas, a tecnologia do tensiômetro de diedro foi licenciada para as empresas Tecnicer Tecnologia Cerâmica Ltda de São Carlos e a Irrometer na Califórnia, nos Estados Unidos da América. No projeto de desenvolvimento industrial a empresa Tecnicer, inicialmente focalizará aplicações visuais e de baixo custo com sensores estacionários e portáteis

voltados para a rega de vasos e horticultura, enquanto a empresa Irrometer tem projeto de desenvolvimento para uso compatível com os seus atuais dispositivos eletrônicos. A Tabela 1 faz um resumo, comparando os principais sensores utilizados no manejo da irrigação por leitura de tensão de água no solo.

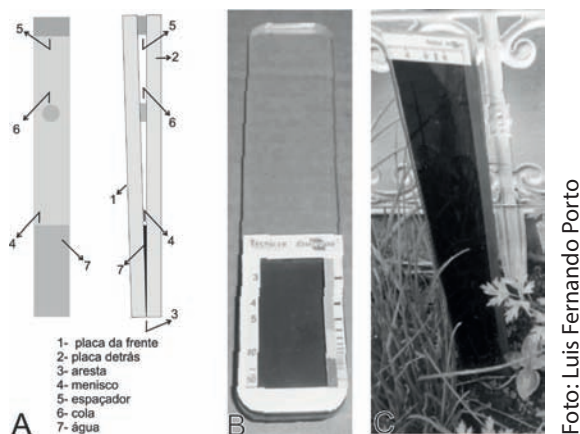


Foto: Luis Fernando Porto

Figura 4. A) Esquema de funcionamento do tensiômetro de diedro; B) Protótipo pré-comercial de um tensiômetro de diedro portátil; C) Tensiômetro de diedro para a inserção no solo.

Tabela 1. Comparação entre alguns sensores para manejo de irrigação por leitura de tensão de água no solo. Para maior simplicidade esta tabela contém apenas sensores cuja resposta é estritamente governada pela tensão superficial da água.

Sensor	Ano da publicação, característica marcante e faixa de trabalho	Dispositivos nos quais a leitura ocorre	Limitações principais	Potencialidades principais...
Tensiômetro comum	1923, método de referência. 0 a 70 kPa.	Vacuômetro.	Acumula ar e deixa de funcionar, caso não seja submetido a manutenções frequentes. Movimentação da haste causa deformação do substrato e prejudica a resposta.	Método de referência. Não é influenciado por agentes tensoativos ou pela salinidade.

(continuação...)

Tabela 1 (continuação...)

Sensor	Ano da publicação, característica marcante e faixa de trabalho	Dispositivos nos quais a leitura ocorre	Limitações principais	Potencialidades principais...
Cápsula de Kemper & Amemiya	1958, Método pneumático antigo tomado para comparação. A resposta à tensão da água é uma função não linear da condutância gasosa através do elemento poroso. Faixa de trabalho determinada experimentalmente e com menor valor mensurável igual ao módulo da pressão de borbulhamento (PB).	Fluxímetro de fluxo viscoso	Escala de leitura não linear, que necessita calibração individualizada dos sensores para a definição da faixa de trabalho.	Pode medir tensões de água elevadas, dependendo do elemento poroso. Não é influenciado por salinidade.
Irrigas®	2000, método pneumático. Faixa de trabalho entre 0 kPa e o módulo da pressão de borbulhamento (PB) do elemento poroso.	Manômetro para leitura contínua, e cuba de imersão, ou monitor elétrico de irrigação para leitura tipo seco versus úmido.	A resposta pode ser influenciada por agentes tensioativos.	Resposta linear entre zero e a pressão de borbulhamento. Ampla faixa de leitura, dependendo do elemento poroso. Possibilita automação pneumática. Não é influenciado pela salinidade.

(continuação...)

Tabela 1 (continuação...)

Sensor	Ano da publicação, característica marcante e faixa de trabalho	Dispositivos nos quais a leitura ocorre	Limitações principais	Potencialidades principais...
Sensor de núcleo não sinterizado	2013, método pneumático. Faixa de trabalho entre 0 e o módulo da pressão de borbulhamento (PB) do elemento poroso.	Manômetro para leitura contínua, e a cuba de Imerção, ou o monitor de irrigação elétrico para a leitura tipo seco ou úmido.	A resposta pode ser influenciada por agentes tensioativos.	Resposta linear entre zero e a pressão de borbulhamento. Ampla faixa de leitura, dependente do elemento poroso e do diâmetro das partículas não sinterizadas. Possibilita automação pneumática. Não requer aferição individual dos sensores. Não é influenciado pela salinidade.
Tensiómetro de diedro	2010, pode ser utilizado nos modos pneumático, elétrico, visual e óptico. A faixa de trabalho é desconhecida começando em 1,0 kPa, pode superar 600 kPa.	Visor de água e interface elétrica, óptica ou pneumática.	A resposta pode ser influenciada por agentes tensioativos.	Ampla faixa de leitura. Possibilita automação óptica, elétrica e/ou pneumática. Não é influenciado pela salinidade.

4. Nanossensores de gás baseados em Microscopia de Força Atômica (MFA) e cantiléver funcionalizado

O interesse no desenvolvimento de novos sensores para a indústria, agricultura e meio ambiente, entre outros, tem aumentando consideravelmente. A sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão e resposta rápida

são parâmetros fundamentais para seu desenvolvimento. A utilização de polímeros orgânicos condutores como materiais ativos e transdutores em sistemas químicos e biológicos tem levado ao aumento da sensibilidade e seletividade dos sensores fabricados. Além disso, a facilidade de síntese e o baixo custo de desenvolvimento justificam o uso dos polímeros condutores em sistemas de detecção de voláteis.

Visando à minimização das perdas de produção e preservação das características originais dos frutos, bem como à otimização dos custos de logística, é relevante determinar o momento oportuno para a realização da colheita. De modo geral, a seleção do grau de maturação adequado para a colheita é de suma importância, pois frutos fisiologicamente imaturos terão seu amadurecimento comprometido, ao passo que os frutos colhidos em estágio de maturação mais avançado são mais suscetíveis a doenças e se deterioram mais rapidamente. A banana, como um fruto climatérico, apresenta uma ascensão respiratória de etileno, que marca o início do amadurecimento.

Pressionada pela crescente competitividade no mercado globalizado, a indústria alimentícia necessita aperfeiçoar continuamente seus produtos visando à produtividade e qualidade. Neste contexto, é grande a demanda pelo desenvolvimento de sensores capazes de monitorar a qualidade durante os processos envolvidos na cadeia produtiva do setor, em particular na produção, de forma automática e confiável. A avaliação e o monitoramento de frutas, tanto no processo de produção quanto no armazenamento, são de extrema importância para aumentar e garantir sua qualidade.

O grande interesse em desenvolver sensores de microcantiléveres é devido às várias propriedades desejáveis, em particular a capacidade de adaptar o tamanho e a estrutura, aumentando, dessa forma, as perspectivas para a construção de novos sistemas de sensoriamento (STEFFENS et al., 2014). Sensores de baixo custo também são interessantes, como os obtidos pela técnica de formação de trilhas, na qual são empregados materiais orgânicos condutores, tendo o grafite como principal produto com o menor custo. A deposição pode ser feita em papel regular multiuso, em transparência ou tecido. Nas últimas décadas houve um crescente interesse para o controle e o monitoramento de vapores químicos e de umidade com alto limite de detecção. Esses tipos de sensores podem ser aplicados em diversas áreas, como no controle de processos industriais, na engenharia de alimentos, no controle ambiental, na investigação médica e farmacológica, biotecnologia, entre outros (STEFFENS et al., 2010).

As técnicas de microscopia de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscopy*, SPM) têm promovido um grande impacto na ciência dos materiais devido à possibilidade de obtenção de imagens topográficas tridimensionais com resoluções que vão desde a escala micrométrica até a escala

atômica, com a análise de amostras que podem estar tanto no ar como imersas em meio líquido e gasoso. Essas técnicas mostram também grandes vantagens na análise de amostras biológicas (biopolímeros). Além disso, podem servir como ferramenta para a manipulação de amostras em escala molecular (nanomanipulação) e, com a utilização da espectroscopia de força, podem conhecer na nanoescala a força de adesão que está envolvida na interação.

Os microscópios de varredura por sonda usam a extremidade afilada de uma sonda em contato direto com a amostra para varrer sua superfície e mapear a topografia e suas propriedades. A sonda é um sensor que mede algum tipo de interação desta ponta com a amostra, cuja técnica levou ao surgimento de diversas outras de SPM (BINNING et al., 1982). Quando a interação medida é a força entre os átomos de uma agulha rígida (sonda) e a amostra, a técnica é denominada de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM) (BINNING et al., 1986).

A técnica de AFM, esquematizada na Figura 5, além de fornecer imagens topográficas das amostras por meio de uma varredura simples, pode ser usada para a obtenção de curvas de força. Em um ponto da amostra, a sonda é aproximada até o contato, e depois afastada até o ponto inicial, sendo registrada indiretamente, durante esse processo, a força entre a ponta e a amostra. Essa técnica de espectroscopia de força atômica (AFS, do inglês *Atomic Force Spectroscopy*) revela uma mínima força de adesão que ocorre entre a sonda e a amostra, sendo esta interação dependente principalmente da composição da sonda, da amostra e do meio que as envolve (por exemplo, no caso do ar, a umidade relativa é altamente influente). A força de adesão resultante pode ser decomposta em várias forças de diferentes origens, sendo as principais: força devido à capilaridade, interação de van der Waals, ligações químicas e cargas elétricas. Repetindo esse procedimento pontual em todos os pontos de uma imagem gerada por AFM, tem-se um mapa de adesão por espectroscopia de força atômica daquela região da amostra (LEITE; HERRMANN, 2005).

As variações na topografia, durante a varredura de uma amostra, resultam na deflexão do microcantiáver, sendo estas detectadas pelo feixe de laser. Assim, as propriedades elásticas do cantiléver (deflexão) desempenham um papel-chave para a análise do sinal do feixe de laser no detector (MFA) com alta resolução, e também podem ser aplicadas para detecção da deflexão em sensores de microcantiáveres.

Existem dois modos básicos de operação dos sensores de microcantiáver, denominados de modo estático e modo dinâmico. O modo estático utiliza a variação da deflexão física do microcantiáver, enquanto que o modo dinâmico utiliza a variação da frequência de ressonância do microcantiáver resultante do aumento de massa adsorvida na superfície. Esses

modos se diferem em função do princípio de transdução, da funcionalização e do mecanismo de detecção. Na Figura 6 está esquematizada uma representação dos dois modos de operação dos microcantilêveres

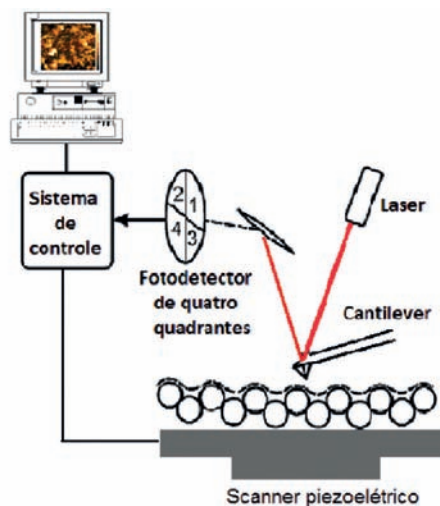


Figura 5. Ilustração do princípio de funcionamento do AFM. Forças atuando entre a agulha e a superfície da amostra causam mínimas deflexões da haste flexível (cantilêver), as quais são detectadas pelo fotodetector óptico, com a deflexão do feixe de laser.



Figura 6. Representação esquemática dos dois modos de operação do microcantilêver (TABBARD-COSSA, 2005), A) mudança da f_{res} devido à mudança da massa efetiva e B) tensão superficial devido à adsorção de moléculas.

No modo de deflexão estático, a diferença entre a superfície funcionalizada em apenas um dos lados do microcantilêver (lado ativo) e a superfície não funcionalizada (lado passivo) causa uma mudança na tensão da superfície, ocasionando a deflexão do microcantilêver. A deflexão é em função da constante de mola (K), das propriedades do material e da geometria do microcantilêver. A relação teórica entre a resposta do microcantilêver (z_{max}) e a diferença da tensão entre as superfícies ativa e passiva pode ser obtida com a equação de Stoney (equação 2).

$$z_{\max} = \frac{3l^2(1-\nu)}{Et^2} \Delta\sigma \quad (2)$$

onde ν é taxa de *Poisson* ($\nu = 0,24$ para um microcantiléver retangular) e $\Delta\sigma$ é a tensão de flexão diferencial induzida pelo analito ($\Delta\sigma$ lado ativo – $\Delta\sigma$ lado passivo (N/m)). Esta relação é válida somente para filmes finos (20% da espessura do microcantiléver) (SINGAMANENI et al., 2008).

No modo de operação dinâmico a frequência de ressonância (f_{res}) de um microcantiléver mantém-se constante, desde que as propriedades elásticas permaneçam inalteradas durante a adsorção ou dessorção das moléculas e os efeitos de amortecimento sejam insignificantes. Estas condições podem ser obtidas com o pré-requisito de que as moléculas da superfície estejam em equilíbrio dinâmico com as moléculas do ambiente. A mudança de massa durante a adsorção molecular pode ser relacionada com a mudança da f_{res} por meio da equação 3:

$$\Delta m = \frac{k}{4\pi^2\nu} \left(\frac{1}{f_{res(0)}^2} - \frac{1}{f_{res(1)}^2} \right) \quad (3)$$

$f_{res(0)}$ é a frequência de ressonância inicial e $f_{res(1)}$ a frequência de ressonância após a adição de massa.

A deflexão e a f_{res} podem ser monitoradas com precisão utilizando-se uma variedade de métodos, entre os quais se destacam a deflexão óptica, a piezoresistividade, a capacitância e o tunelamento de elétrons (WANG et al., 2007). A maneira mais simples de avaliar a deflexão é por meio do método óptico, no qual um feixe de um laser de diodo é focado na extremidade do microcantiléver, e a reflexão do laser é monitorada usando-se um fotodetector. Suas vantagens são resposta linear e simplicidade de operação sem a necessidade de conexões elétricas. No entanto, a calibração é indispensável em cada medida para se obter um registro do sinal em termos da deflexão real do microcantiléver.

Neste sentido, o desenvolvimento desses dispositivos baseados em microcantiléveres utilizados na AFM tem se apresentado muito atrativo. Avanços recentes no design e no desenvolvimento desses sensores os tornaram capazes de detectar deflexões mecânicas muito pequenas. A constante de mola de um microcantiléver é da ordem de 10^{-3} a 10^1 N/m, o que permite a detecção de forças muito pequenas (10^{-12} a 10^{-9} N) (THUNDAT et al., 1995). Estes fatores resultam em um tempo de resposta rápido, menor custo de fabricação, possibilidade de construção de arranjo de sensores com pequena dimensão e, ainda, a capacidade de explorar microambientes (FAGAN et al., 2000).

A dificuldade de comparação entre as sensibilidades dos sensores de microcantiléver é compensada pelo alto nível de detecção, na ordem de PPT (JI et al., 2000, 2001; PINNADUWAGE et al., 2004; LONG et al., 2009), dificilmente alcançada por outros tipos de sensores. A sensibilidade dos sensores de microcantiléveres está diretamente relacionada com a camada sensitiva (HUBLER, 2003). Uma alternativa muito interessante é a funcionalização dos microcantiléveres com uma camada sensitiva de polímeros condutores. Ao funcionalizar a superfície de um microcantiléver com um filme fino de polímero condutor que adsorva ou se ligue seletivamente a uma determinada substância, este estará sendo convertido em um sensor ou biossensor com alta especificidade.

Uso de polímeros condutores como elemento sensor de gás

Sensores de gases de baixo custo têm sido primeiramente reportados por Hohnholz e Macdiarmid (2001) e são um excelente método para o desenvolvimento de eletrodos estruturados em superfícies como tecido, papel e plástico. O princípio da técnica está relacionado às diferenças entre as propriedades físicas e/ou químicas dos materiais envolvidos: (i) entre um substrato e trilhas que sejam impressas por um processo de cópia ou impressão convencional; (ii) entre o substrato e/ou as trilhas impressas e um líquido (ou o vapor) a que são ambas expostas simultaneamente. As linhas impressas podem facilmente ser removidas, se necessário, em alguns segundos pelo tratamento ultrassônico, deixando um teste padrão do material depositado no eletrodo cuja forma foi descrita originalmente pelas linhas impressas agora inexistentes.

Hohnholz e Macdiarmid (2001) estudaram a técnica de formação de trilhas em dispositivos eletrônicos com polímeros condutores. Eles mostraram que polímeros condutores podem ser preparados a partir da dispersão de um polímero comercial pelo processo de formação de trilhas. Este método de formação espontânea mostra a diferença de hidroflicidade/hidrofobicidade entre áreas impressas e superfícies carregadas do substrato. Os autores utilizaram como substrato o Politereftalato de Etileno (PET) e concluíram que esta técnica é interessante para aplicação na indústria, pois reduz grandes etapas fotolitográficas do processo.

Em trabalho realizado por Venancio et al. (2008), foi proposto o uso do mesmo princípio da técnica de formação de trilhas, mas em vez de depositar um polímero condutor ou um metal no substrato, empregam-se materiais orgânicos condutores, tendo o grafite como principal produto com menor custo que outros, tais como os metais. O método desenvolvido utiliza o mesmo princípio em termos de preparação da amostra (formação de trilhas), mas em vez de polímeros condutores e metais, tem-se o grafite como um meio de

deposição ativa. A deposição pode ser feita em papel regular multiuso, em transparência ou tecido.

Entre os diferentes tipos de carbono, o grafite e o carbono negro são os mais usados para preparar os recobrimentos condutivos usando o método de dispersão aquosa. Essas dispersões aquosas são compostas de partículas de carbono eletricamente condutoras. O agente ligante é constituído em sua composição com baixa concentração de metal alcali silicatos, como o sódio ou silicato de potássio (CARANO; POLAKOVIC, 2000). Relacionado ao material orgânico condutor, o grafite é preferido por suas propriedades físico-químicas, pois contém uma estrutura cristalina, alto nível de pureza e é um material composto apenas por átomos de carbono ligados entre si por ligações covalentes simples e duplas, alternadas. Nessa descoberta o grafite utilizado foi o de dispersão aquosa denominada Aquadag E[®] (Acheson Colloids Company).

Duas rotas de síntese química para obtenção da polianilina são aqui descritas:

a) Polimerização *in situ* da polianilina dopada com ácido clorídrico

A polimerização *in situ* da polianilina no estado de oxidação esmeraldina foi preparada como proposta por Gregory (1998). Nesta síntese química ocorre a oxidação direta do monômero (anilina), utilizando-se HCl (1M) como dopante, para a formação de um filme polimérico sobre a superfície do substrato (STEFFENS, 2009). Para a realização dessa síntese, 198 µl de anilina destilada foram adicionados em 66 ml de HCl (1M) e 0,498 g de persulfato de amônio foram adicionados em 33 ml de HCl (1M). Estas soluções foram mantidas em banho de gelo até atingirem a temperatura de 0 °C. Posteriormente, a solução de oxidante (contendo persulfato de amônio) foi vertida sobre a solução de monômero em agitação magnética, sendo que a temperatura do sistema foi controlada para que a reação ocorresse a 0 °C. Decorrido este tempo, filtrou-se a vácuo (papel Filtro Milipore 25 µm) a solução obtida da reação, e esta foi lavada na sequência com metanol, acetona e água em abundância. Esta sequência foi repetida até a cor do filtrado ficar transparente. O filtrado obtido foi seco em dessecador a vácuo, por 12 horas, à temperatura ambiente. Então, o pó obtido foi armazenado em frascos âmbar para proteção contra a fotodegradação e foto-oxidação.

b) Polimerização interfacial da polianilina

A polimerização interfacial foi utilizada devido à sua facilidade de síntese e também para a obtenção de nanofibras que podem formar um filme polimérico poroso, o que aumenta significativamente a área superficial. A polimerização ocorre na interface entre duas fases líquidas e imiscíveis, cada uma contendo um reagente, conforme descrito por Medeiros (2006). Na polimerização interfacial, o monômero (anilina) foi dissolvido em solvente

orgânico dicloroetano e o oxidante (persulfato de amônio) foi dissolvido em HCl (1M). Em seguida, a solução de oxidante foi adicionada lentamente à solução do monômero de forma a não ocorrer mistura de fases. A reação de polimerização decorreu por 2 horas em um frasco vedado à temperatura e umidade ambiente. O produto desta reação foi filtrado (papel Filtro Milipore 25 μm) e lavado com metanol e água Mili-Q em abundância. O filtrado foi seco por 12 horas em dessecador a vácuo, em temperatura ambiente.

Preparo dos microcantilêveres

Os microcantilêveres de silício foram adquiridos comercialmente (NT-MDT), com frequência de ressonância de 4,0 a 17,0 (13,0) kHz, e constante de mola de 0,03 a 0,13 N/m. Apresentam as seguintes características geométricas: 350,0 μm de comprimento, 30,0 μm de largura e 0,5-1,5 μm de espessura, conforme ilustrado na Figura 7 a e b.



Figura 7. (A) Diagrama esquemático dos parâmetros geométricos do microcantilêver; (B) imagem do microcantilêver de silício retangular.

Os microcantilêveres de silício, logo depois de fabricados, adquirem uma camada de óxido de silício em sua superfície. Para retirar essa camada e expor novamente a estrutura atômica do cristal, as hastes de silício necessitam de limpeza prévia. Assim sendo, os microcantilêveres foram transferidos individualmente para um recipiente, sendo lavados com uma solução de NaOH 1,5M por 30 minutos e, em seguida, com água destilada. Posteriormente, as hastes foram mergulhadas por 30 minutos (para garantir a remoção completa de impurezas) em uma solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 70:30 (v/v), (solução "piranha"). Após a limpeza, as hastes de silício foram lavadas diversas vezes em água destilada e deionizada para a remoção total da solução "piranha". Finalmente os microcantilêveres foram secos em estufa a 50 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 horas e armazenados em dessecador a vácuo.

A solução de polianilina utilizada para a funcionalização dos microcantilêveres foi previamente preparada, desdopando-a em hidróxido de amônio (0,1M) durante 12 horas, sob agitação magnética. Posteriormente foi

filtrada em papel filtro e lavada com água Milli-Q. (NMP). Foram adicionados 5 ml de N-metil-2-pirrolidinona ao sal de polianilina, sendo esta solução mantida em ultrassom (Branson) por 30 minutos.

Para somente um dos lados do microcantiléver ser funcionalizado, foram testados dois métodos de formação de filmes de polianilina: a técnica de sonda termoelástica e de spin coating.

Câmara para detecção de umidade relativa (UR) e de compostos orgânicos voláteis por meio dos sensores de microcantilêveres

Para a medição da UR e de compostos voláteis, uma câmara de acrílico com volume de aproximadamente 9 ml foi projetada e construída para utilização em MFA (Dimension V), sendo que o diagrama e a fotografia da câmara estão apresentados na Figura 8 (a) e (b), respectivamente. A câmara contém um furo central para o encaixe na cabeça do scanner piez-elétrico, e dois furos laterais utilizados de entrada e de saída de umidade e de voláteis, sendo que para vedação da câmara foi utilizada borracha de silicone (sem presença de odores).

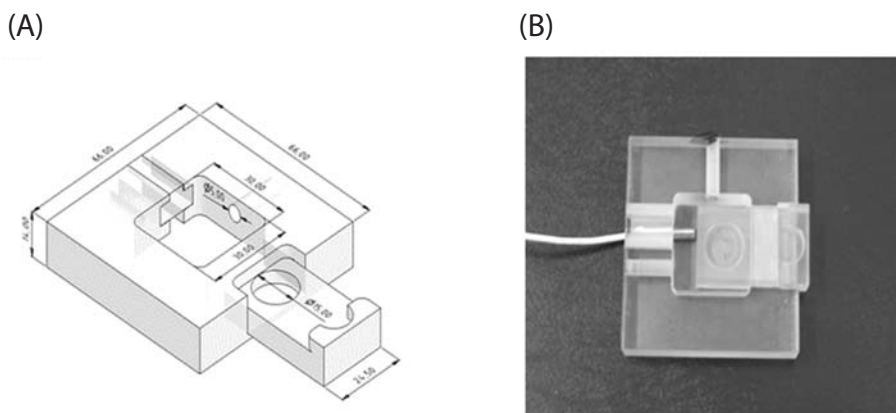


Foto: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.

Figura 8. (A) Diagrama esquemático da câmara para controle de vapores e (B) câmara de acrílico construída.

A câmara também contém uma entrada para a inserção de um sensor de temperatura e UR, que foi utilizado para a aquisição dos dados de referência. O AFM Dimension V da Veeco está representado na Figura 9. Após o microcantiléver ser colocado no scanner, ajusta-se o sinal do laser em sua extremidade final. Então, a câmara é acoplada no scanner com o microcantiléver e vedada com uma borracha de silicone, conforme descrito por Steffens (2012).



Foto: Paulo Sergio de Paula Herrmann Junior

Figura 9. Microscópio de força atômica com a câmara de acrílico acoplada.

Deflexão dos sensores de microcantiléveres

As frequências de ressonância dos microcantiléveres foram avaliadas antes e após a funcionalização com o polímero condutor no módulo *Auto Tuning* em uma faixa de frequência de 0 a 20 kHz. A deflexão do microcantiléver foi obtida por meio do acompanhamento da posição do feixe de laser, que é focado na extremidade final do microcantiléver e refletido para um fotodiodo de quatro quadrantes. A medida da constante de mola e da sensibilidade de cada microcantiléver foi feita por meio de curva de força. A constante de mola foi obtida com o espectro de frequência *versus* força, no módulo de curva de força.

Para a variação da umidade relativa na câmara de medida foi utilizado o gás nitrogênio, controlado por um fluxímetro com uma vazão de 10 NI/h (normal litro por hora). A linha de base dos sensores de microcantiléveres foi feita durante 12 horas com a temperatura da sala de medida a 20°C. A temperatura e umidade interna e externa da câmara foram monitoradas a cada 5 segundos. Antes e após a realização das medidas os sensores de microcantiléveres permaneciam em dessecador a vácuo.

Desenvolvimento do eletrodo interdigitado e dos sensores de baixo custo sobre substrato de papel vegetal

Os eletrodos interdigitados à base de grafite foram produzidos pelo uso da técnica de formação de trilhas. As máscaras (linhas/área) usadas na técnica de formação de trilhas (*Line Patterning*) foram desenhadas com o software convencional (Microsoft Publisher™ e Microsoft Paint™) e impressas sobre um substrato de papel vegetal utilizando-se uma impressora laser jet. Os sensores foram preparados conforme o descrito previamente (STEFFENS et al., 2009), utilizando-se como substrato o papel vegetal.

Os sensores obtidos foram conectados a um sistema eletrônico e inseridos em uma câmara de vidro de 4,5 litros, com entrada e saída de gás, para manter constante a quantidade de gás nela, sendo a temperatura e a umidade monitoradas. Este sistema tem a capacidade de utilizar 5 sensores conectados a um computador, ajustados a uma mesma linha de base (HERRMANN JR. et al., 2007). A aquisição e o armazenamento de dados foram controlados com um software desenvolvido em linguagem C. O procedimento consistiu em medir a voltagem dos sensores (que está correlacionada com a variação da resistência elétrica deles) de forma alternada, isto é, em ar estático de laboratório por 10 minutos e sob uma leve vazão de nitrogênio seco também por 10 minutos, sendo este procedimento repetido várias vezes.

Deste modo, técnicas de baixo custo que identifiquem o ponto ótimo de colheita estão sendo estudadas e aprimoradas com objetivo de garantir e resguardar a manutenção dos atributos de qualidade dos frutos e aumentar a competitividade, ao reduzir custos de transporte. Uma alternativa atraente para a determinação do estado de maturação de frutas consiste na detecção de espécies químicas, como compostos orgânicos voláteis, por meio de sensores de gases que utilizam polímeros condutores como camada ativa. Neles, a resistência elétrica é alterada devido à interação química existente entre o gás emanado, durante o amadurecimento, e o polímero condutor. Esse trabalho apresenta os resultados da avaliação desses sensores na observação do amadurecimento da banana-prata. A produção mundial de frutas aumentou 26% entre as duas últimas décadas, levando em conta a média dos triênios de 1993/95 e 2003/05, segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO/ONU) (FAO, 2008). Um dos principais fatores para esse desempenho foi o aumento da demanda por alimentos saudáveis, ricos em vitaminas e sais minerais. Com isso, a receita mundial da exportação de frutas cresceu 62% no período de 10 anos analisado. Tal salto foi resultado da abertura de novos mercados consumidores, da maior rapidez nos meios de distribuição, permitindo a entrega de um produto de qualidade e sem danos, e com preços atrativos (SILVA; VITTI, 2007).

Entretanto, o índice de perdas durante a pré-colheita e o armazenamento destes alimentos ainda é muito elevado, resultando em produtos impróprios para o consumo humano. Portanto, a seleção do grau de maturação adequado para a colheita é de suma importância para a armazenagem e garantia de qualidade.

Os métodos utilizados atualmente com essa finalidade são métodos destrutivos, como a medição de pH, a penetrometria, conteúdo de açúcares e a ressonância magnética, entre outros. Uma alternativa para realizar este controle de qualidade é o monitoramento da emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) durante o processo de amadurecimento com o uso de dispositivos eletrônicos (CASALINUOVO et al., 2006). O nariz eletrônico é um

instrumento que compreende um conjunto de sensores e um sistema de reconhecimento padrão, capaz de reconhecer odores simples ou complexos.

Os sensores disponíveis no mercado são fabricados com semicondutores inorgânicos, como o óxido de estanho. Apesar de esses sensores serem baratos, eles são pouco seletivos. Com isso, novas alternativas vêm sendo investigadas na área de sensores, em particular de gases, e nesse contexto moléculas orgânicas têm sido exploradas, entre as quais se destacam os polímeros condutores. Estes apresentam alta sensibilidade, reversibilidade e pequeno tempo de resposta, mensurando-se a variação da condutividade elétrica em função do aumento ou da redução da concentração de gás que se deseja medir à temperatura ambiente (BAI; SHI, 2007).

Resposta dos sensores de gases em nariz eletrônico

O valor de resistência elétrica do sensor do filme obtido pela polimerização *in situ* foi de 5,4 k Ω , o qual foi submetido a medidas em nariz eletrônico em diferentes condições gasosas (Figura 10). A sensibilidade obtida pelo sensor obtido pela polimerização *in situ* foi de 28%.

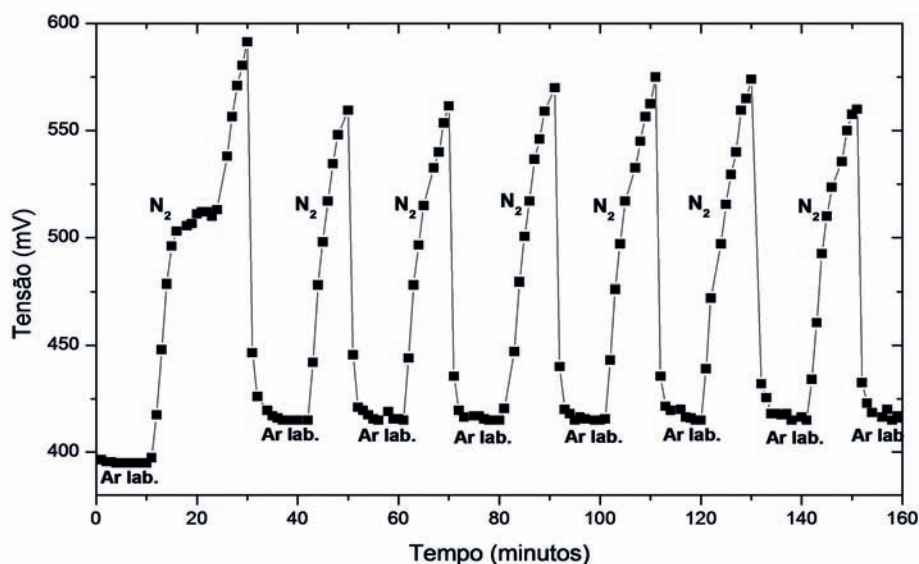


Figura 10. Resposta do sensor do filme obtido por polimerização *in situ* das diferentes condições gasosas em nariz eletrônico.

Na avaliação dos compostos liberados durante a maturação da banana-prata, verifica-se que o sensor obtido por polimerização *in situ* no início do período de maturação da fruta apresenta uma grande sensibilidade. Contudo, após 24 horas de análise em nariz eletrônico, ele saturou, ou seja, chegou ao limite máximo em que o sistema de nariz eletrônico foi capaz de mensurar, não distinguindo, dessa forma, os voláteis durante o período restante de maturação (Figura 11).

Os frutos após a colheita continuam a respirar, liberando dióxido de carbono, etileno e pequenas quantidades de ésteres voláteis. A banana exibe um padrão climatérico de respiração que se caracteriza, inicialmente, por uma baixa produção de CO₂, ou absorção de oxigênio, seguida por uma súbita elevação na produção de etileno, um nivelamento superior, e finalmente, um declínio (ADBULLAH et al.,1990). Os sensores de gás elaborados com polímero condutor, depositados por precipitação por fluido pressurizado mostraram que há um grande potencial de aplicação destes sensores na detecção do grau de amadurecimento da banana (principalmente do volátil etileno, hormônio de amadurecimento em frutos climatéricos).

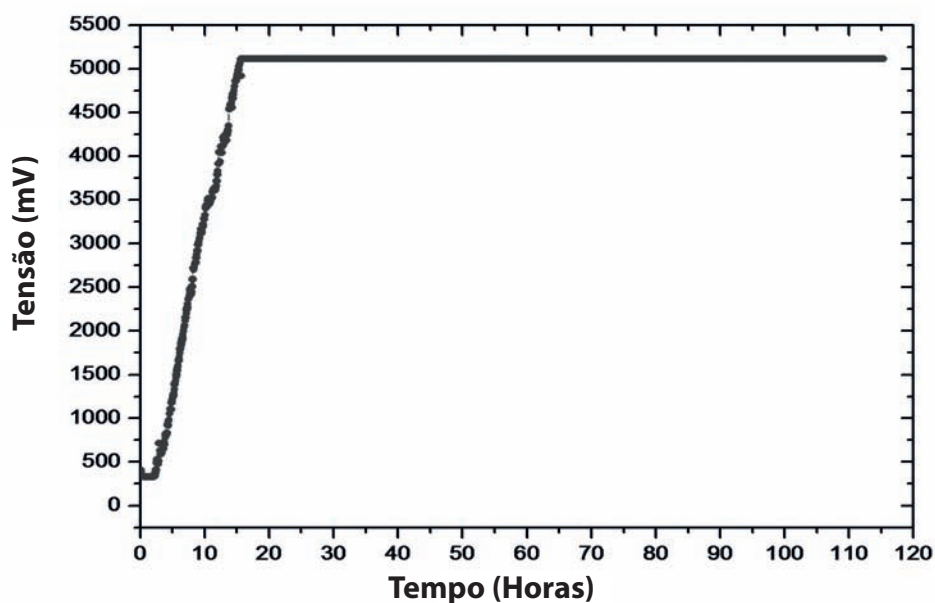


Figura 11. Resposta em nariz eletrônico aos voláteis emitidos durante a maturação da banana dos sensores com camada ativa obtida pela polimerização *in situ*.

Avaliação da repositas dos sensores de microcantiléver em relação a umidade relativa

A durabilidade de um sensor pode ser definida como o tempo em que o sensor irá operar em diferentes condições de UR(%), sem alteração do sinal (SENSIRION..., 2012). Deste modo, os sensores de microcantiléveres funcionalizados foram armazenados, por um período de 270 dias, em dessecador a vácuo, sendo realizadas medidas de durabilidade a cada 90 dias, a 20 °C e com um fluxo de gás de 0,2 L/min. As medidas com o sensor de microcantiléver, limpo por plasma, foram realizadas por somente 180 dias, pois o microcantiléver em investigação quebrou após essa medida.

Verificou-se que as respostas dos sensores foram reprodutivas e estáveis (Figura 12), ou seja, o desempenho dos sensores foi mantido durante o período investigado. As respostas obtidas com os sensores até 90 dias apresentaram o mesmo comportamento logo após sua fabricação. No tempo investigado de 180 e 270 dias também foi observada uma diminuição mínima e um atraso no tempo de resposta e na deflexão dos sensores, o que poderia indicar uma degradação pouco significativa do filme de polianilina. Assim, os sensores apresentaram uma grande estabilidade ambiental durante o período investigado (6 meses), com desempenho confiável.

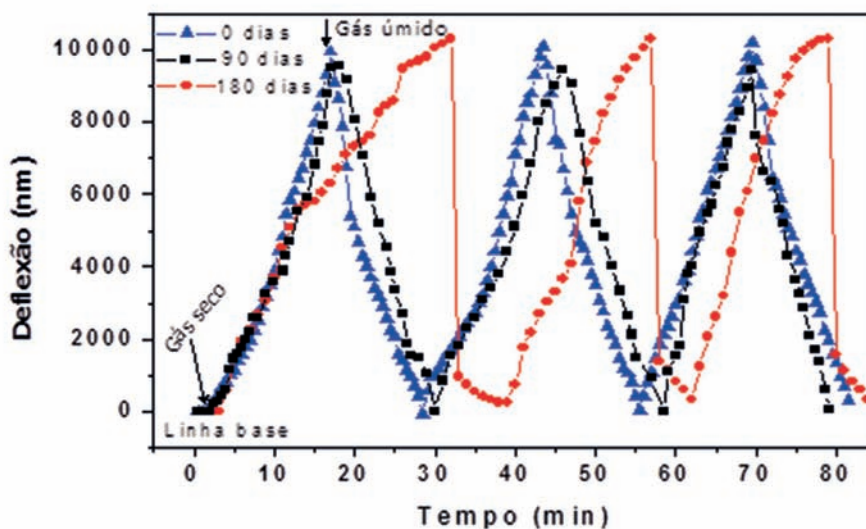


Figura 12. Durabilidade dos sensores de microcantiléveres funcionalizados com filme fino de polianilina.

O tempo de resposta é um parâmetro muito importante para avaliar o desempenho dos sensores, o qual é definido como o tempo que um sensor

leva para responder a uma mudança na UR(%) (considerando que o sensor estava em sua linha base), para alcançar 63% do seu valor máximo estável. Para verificar o tempo de resposta dos sensores a uma variação de UR(%) de 20% a 50 %, obteve-se, inicialmente, uma linha de base (UR = 20%), em sequência, os sensores foram expostos à variação de UR(%) (gás de nitrogênio úmido), utilizando-se um fluxo de 0,2 L/min, a 20°C. A resposta de deflexão do microcantiléver correspondente a cada variação da UR(%) esta representada na Figura 13. O tempo de resposta foi de 4 s para os sensores de microcantilêveres funcionalizados com polianilina, na faixa de UR(%) estudada. O tempo de resposta alcançado no presente trabalho pode ser considerado ótimo quando comparado com o tempo de resposta obtido por Lee e Lee (2003). Esses autores avaliaram o tempo de resposta de sensores de umidade desenvolvidos com cantiléver de silício recoberto com filme de poliimida, obtendo um tempo de resposta médio de 1,10 s na faixa de umidade de 20% a 40 %.

O comportamento dos sensores foi estável, reprodutivo, apresentando um bom tempo de resposta, na ordem de segundos. Almeja-se, em trabalhos futuros, alcançar um tempo de resposta na ordem de milissegundos, o que é desejado para melhorar ainda mais o desempenho do sensor, automatizando-se o sistema de leitura de deflexão.

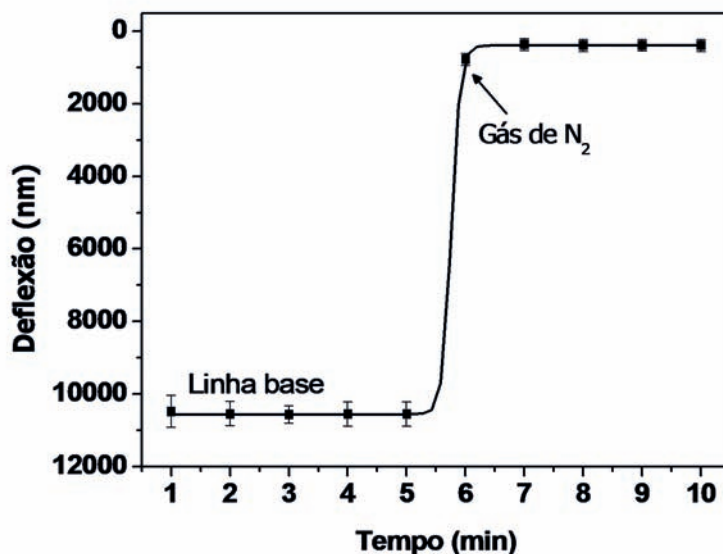


Figura 13. Tempo de resposta dos sensores de microcantilêveres funcionalizados com filme fino de polianilina em uma faixa de 20% a 50 % de UR(%).

A influência de diferentes fluxos de gás (0,1, 0,2 e 0,3 L/min) na resposta de deflexão dos sensores de microcantilêveres, funcionalizados com *spin*

coating, foi investigada, mantendo-se a temperatura constante (20 °C). Os experimentos foram realizados obtendo-se, inicialmente, uma linha de base; na sequência, foi inserido gás nitrogênio (seco) a uma taxa constante, durante 90 minutos. Essa taxa constante de inserção de gás na câmara de medida foi variada em cada experimento. A ciclagem entre gás seco e gás úmido foi realizada após os 90 minutos de inserção do gás nitrogênio.

Os resultados mostraram a existência de uma grande dependência entre a velocidade do fluxo de gás e a deflexão do sensor a diferentes UR(%) (Figura 14). Esse aumento da deflexão dos sensores com o aumento da velocidade do fluxo pode ser devido ao arraste mais rápido do gás dentro da câmara de medida com o aumento dessa velocidade. Já em fluxos menores ocorre um retardamento na resposta do sensor, o qual se deve à mudança mais lenta de UR(%) na câmara de medida, consequentemente um valor de deflexão menor.

Durante o tempo de ciclagem entre gás seco e gás úmido (secagem/umidificação) dentro da câmara de medida, foi observado que o tempo de resposta do sensor de microcantiléver no processo de umidificação foi mais rápido que o tempo de resposta no processo de dessecação. Este resultado é um indicativo da forte interação da camada sensível de polianilina com o vapor de água, resultando em uma adsorção (processo de umidificação) mais rápida que a dessorção (processo de secagem do sensor).

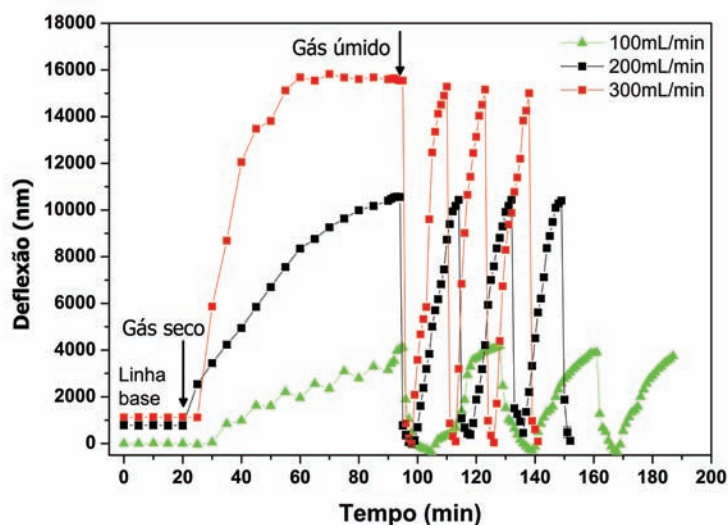


Figura 14. Resposta aos diferentes fluxos (0,10, 0,2 e 0,3 L/min) dos sensores de microcantiléveres funcionalizados com filme fino de polianilina às varrições de UR(%).

Para entender a relação entre a mudança de deflexão do microcantiléver e a tensão na superfície, foi utilizada a teoria mecânica da deflexão dos

microcantiléveres. A teoria foi utilizada para fazer uma estimativa da tensão na superfície dos microcantiléveres funcionalizados em termos do módulo de Young e da espessura do microcantiléver. A relação entre a deflexão do microcantiléver (Z) e a tensão superficial (σ_s) foi primeiramente relatada por Stoney em 1909 (STONE, 2009). Esta equação pode ser utilizada para avaliar a sensibilidade de deflexão dos microcantiléveres funcionalizados, cuja deflexão é obtida com o método óptico. Esta equação é válida quando a espessura do filme condutor é menor do que 20% da espessura do microcantiléver. No presente trabalho foi possível avaliar a relação entre a deflexão do microcantiléver e a tensão na superfície, uma vez que as espessuras do filme de polianilina depositado e do microcantiléver foram, respectivamente, 80 nm e 0,5-1,5 μm .

Os valores calculados de tensão da superfície foram próximos aos obtidos experimentalmente, como mostrado na Figura 15. Pôde-se observar que o sensor limpo por plasma apresentou uma elevada tensão na superfície, em torno de 5 N/m, resultando em uma grande deflexão estática. A resposta da tensão na superfície para ambos os sensores foi linear em faixa de UR(%) de 25% a 70%, diminuindo com o aumento da UR(%) (Figura 15).

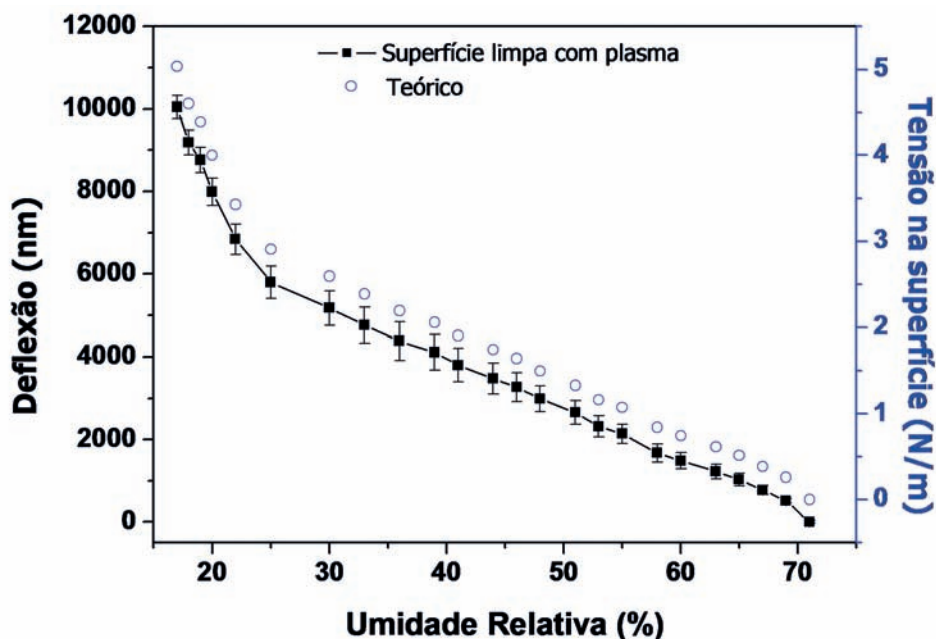


Figura 15. Deflexão e tensão na superfície dos sensores de microcantiléveres funcionalizados em função da UR(%).

Uma demonstração esquemática foi realizada para ilustrar a deflexão dos sensores de microcantiléveres de silício funcionalizados com polianilina ao

vapor de água, em relação a um microcantiléver não funcionalizado (Figura 16). Verificou-se que os sensores de microcantilêveres funcionalizados sofrem deflexão à variação de UR(%), enquanto que o microcantiléver não funcionalizado apresentou uma alteração mínima na deflexão quando submetido à UR(%). Nesse experimento pôde-se observar que a funcionalização com filme de polianilina proporcionou uma maior deflexão dos sensores de microcantilêveres submetidos à UR(%), o que demonstra a influência da camada de polímero depositado sobre a superfície do sensor. Esse comportamento observado na Figura 16 pode ser devido aos seguintes fatores: as propriedades de dopagem da polianilina e interações químicas como reconhecimento molecular e processos de adsorção/absorção do analito no polímero, que provocam alterações físicas, tais como inchamento e mudanças conformacionais nas cadeias poliméricas. Isso ocasiona uma tensão na superfície do microcantiléver deflexionando-o quando em contato com as moléculas de vapor de água.

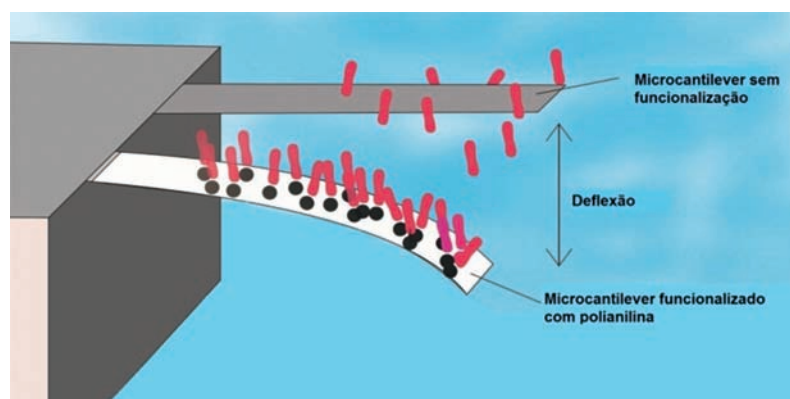


Figura 16. Representação esquemática da resposta nanomecânica dos microcantilêveres de silício sem funcionalização e funcionalizados com filme de polímero condutor. Quando expostos à UR(%) ocorre a adsorção de moléculas de vapor de água na camada sensível e o microcantiléver se deflexiona devido à formação da tensão na superfície.

Os resultados obtidos com o nariz eletrônico na maturação da banana indicaram um forte potencial da utilização dos eletrodos interdigitados de grafite recobertos com polímero condutor obtido pela polimerização *in situ*. Também se observa grande potencialidade de aplicação dos sensores de microcantilêveres funcionalizados com filme fino de polianilina para a detecção de umidade relativa. O desenvolvimento desses sensores de microcantilêveres se mostraram altamente sensíveis, com grande estabilidade e tempo de resposta rápido. Dessa forma, apresentam excelentes perspectivas para a construção e a aplicação desses novos sistemas de detecção.

5. Considerações finais

Os benefícios que estão sendo alcançados com o uso das novas tecnologias Irrigas[®], Sensor de Núcleo não Sinterizado e Tensiômetro de Diedro da Embrapa são, entre outros, meios para que o manejo da irrigação seja mais preciso, mais simples e mais compatível com as necessidades dos consumidores, como se pode aferir nas características desses sensores em comparação aos correspondentes sensores de referência (Tabela 1). Para os agricultores em particular, em campo ou em cultivo protegido, estas novas ofertas de sensores podem facilitar o trabalho de cultivo voltado para a sustentabilidade ambiental, para novos métodos de fenotipagem de plantas (um exemplo é o estudo de estresse hídrico no solo), economia de água e aumento de produtividade agrícola. Sensores químicos de líquidos e gases também apresentam um grande potencial para ser aplicado para detecção de vapor de água em tempo real em diversas áreas da biotecnologia e da agricultura, aplicações em sensoriamento do amadurecimento de frutas, umidade em folhas, sabor dos alimentos, qualidade em relação à presença de contaminantes microbiológicos etc. A utilização em larga escala de sensores na agricultura demanda ainda incrementos tecnológicos visando à diminuição de custo e aumento de acesso, e certamente trarão benefícios e econômicos e sociais tanto aos pequenos como aos grande produtores.

Referências

- ADBULLAH, H.; LIZADA, M. C. C.; TAN, S. C.; PANTASTICO, E. B.; TONGDEE, S. C. Storage of banana. In: HASSAN, A.; PANTASTICO, E. B. (Ed.). **Fruit development, post harvest physiology: handling and marketing in ASEAN**. Kuala Lumpur: ASEAN Food Handling Bureau, 1990, p. 45-64.
- ALBERT, K. J.; LEWIS, C. L.; SCHAUER, G. A.; SOTZING, S. E. et al. Cross-reactive chemical sensor arrays. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 100, n. 7, p. 2595-2626, 2000.
- BAI, H.; SHI, G. Gas sensors based on conducting polymers. **Sensors**, Basileia, v. 7, p. 267-307, 2007.
- BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Physical Review Letters**, [S. l.], v. 56, p. 930-933, 1986.
- BINNIG, G.; ROHER, H.; GERBER, C.; WEIBEL, E. Surfaces studies by scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**, [S. l.], v. 49, p. 57-61, 1982.
- CALBO, A. G. **Sensor diédrico para avaliar tensão, potencial e atividade de líquidos**. A01G25/16. BR WO 2011/079367. 3 jan. 2011, 7 jul. 2011.
- CALBO, A. G. **Sistema de controle gasoso de irrigação baseado na determinação de umidade do solo por meio de cápsulas porosas**. Patente BR PI 0004264-1. 2000.
- CALBO, A. G.; SILVA, W. L. C. Gaseous irrigation control system: description and physical tests for performance assessment. **Bragantia**, Campinas, v. 65, p. 501-510, 2006.

CALBO, A. G.; SILVA, W. L. C. **Sistema Irrigas® para manejo de irrigação**: fundamentos, aplicações e desenvolvimentos. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2005. 186 p.

CALBO, A. G.; VAZ, C. M. P.; PORTO, L. F.; MAROUELLI, W. A. **Sensor de tensão de água, sistema para caracterização e medições contínuas de água no solo e haste de irrigação**. Patente BR PI 1020130097721. 2013.

CARANO, M. V.; POLAKOVIC, F. **Aqueous Carbon Composition and Method for Coating non Conductive Substrate**. PCT/US2000/015328. 1 jun. 2000, 14 dez. 2000. USPTO, v. 6, p. 440.

CASALINUOVO, I. A.; DI PIERRO, D.; COLETTA, M.; DI FRANCESCO, P. Application of electronic noses for disease diagnosis and food spoilage detection. **Sensors**, Basileia, v. 6, p. 1428-1439, 2006.

CHANDRASEKHAR, P. **Conducting polymers, fundamentals and applications**: a practical approach. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1999.

CORREA, D. S. ; MEDEIROS, E. S. ; OLIVEIRA, J. E. ; PATERNO, L. G. ; MATTOSO, LUIZ H. C. Nanostructured Conjugated Polymers in Chemical Sensors: Synthesis, Properties and Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** (Print), v. 14, p. 6509-6527, 2014.

D'AMICO, A.; DI NATALE, C.; PAOLESSE, R. Portraits of gasses and liquids by arrays of nonspecific chemical sensors: trends and perspectives. **Sensors and Actuators B-Chemical**, [S. l.], v. 68, n. 1-3, p. 324-330, 2000.

DOS SANTOS, D. S.; RIUL, A.; MALMEGRIM, R. R.; FONSECA, F. J.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C. A layer-by-layer film of chitosan in a taste sensor application. **Macromolecular Bioscience**, [S. l.], v. 3, n. 10, p. 591-595, 2003.

FAGAN, B. C.; TIPPLE, C. A.; XUE, Z.; SEPANIYAK, M. J.; DATSKOS, P. G. Modification of micro-cantilever sensors with sol-gels to enhance performance and immobilize chemically selective phases. **Talanta**, [S. l.], v. 53, n. 3, p. 599-608, 2000.

FAO. **Bananas resist economic crisis**. More global action needed to curb diseases affecting bananas. Disponível em: < <http://www.fao.org/news/story/en/item/38013/icode/> >. Acesso em: 08 jan. 2008.

FERREIRA, E. J.; PEREIRA, R. C. T.; DELBEM, A. C. B.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C. Random subspace method for analysing coffee with electronic tongue. **Electronics Letters**, Stevenage, v. 43, n. 21, p. 1138-1140, 2007.

FERREIRA, M.; RIUL, A.; WOHNATH, K.; FONSECA, F. J.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C. High-performance taste sensor made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 75, n. 4, p. 953-955, 2003a.

FERREIRA, M.; CONSTANTINO, C. J. L.; RIUL, A.; WOHNATH, K.; AROCA, R. F.; GIACOMETTI, J. A.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C. Preparation, characterization and taste sensing properties of Langmuir-Blodgett films from mixtures of polyaniline and a ruthenium complex. **Polymer**, [S. l.], v. 44, n. 15, p. 4205-4211, 2003b.

GREGORY, R. V. Solution processing of conductive polymers: fibers and gels from emeraldine base polyaniline. In: SKOTHEINM, T.; ELSENBAUMER, R.L.; REYNOLDS, J. R. (Ed.). **Handbook of conducting polymers**. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1998. p. 437-466.

HERRMANN JUNIOR, P. S. P.; FRANCO, H. J. A.; GARCIA, A. H. S.; TORRE NETO, A.; RABELLO, L. M.; CRUVINEL, P. E. **Sistema eletrônico para leitura e aquisição de dados de sensores descartáveis, aplicados à detecção de voláteis, desenvolvidos com filmes ultrafinos de poli-anilinas condutoras**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 3 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 90).

HOHNHOLZ, D.; MacDIARMID, A. G. Line patterning of conducting polymers: New horizons for inexpensive, disposable electronic devices. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 121, p. 1327-1328, 2001.

HUBLER, U. Concentris: nanomechanics for biomolecular recognition. **Bioworld**, Atlanta, v. 4, 2003.

JI, H. F.; FINOT, E.; DABESTANI, R.; THUNDAT, T.; BROWN, G. M.; BRITT, P. F. A novel self-assembled monolayer coated microcantilever for low level cesium detection. **Chemical Communication**, [S. l.], v. 6, p. 457-458, 2000.

JI, H. F.; THUNDAT, T.; DABESTANI, R.; BROWN, G. M.; BRITT, P. F.; BONNESEN, P. V. Ultrasensitive detection of CrO₄(2-) using a microcantilever sensor. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 73, n. 7, p. 1572-1576, 2001.

JURS, P. C.; BAKKEN, G. A.; McCLELLAND, H. E. Computational methods for the analysis of chemical sensor array data from volatile analytes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 100, n. 7, p. 2649-2678, 2000.

KEMPER, W. D.; AMEMIYA, M. Utilization of air permeability of porous ceramics as a measure of hydraulic stress in soils. **Soil Science**, Madison, v. 85, p. 117-124, 1958.

LEE, C. Y.; LEE, G. B. Micromachine-based humidity sensors with integrated temperature sensors for signal drift compensation. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, [S. l.], v. 13, p. 620-627, 2003.

LEITE, F.; HERRMANN JUNIOR, P. S. P. Application of atomic force spectroscopy (AFS) to studies of adhesion phenomena: a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, [S. l.], v. 19, n. 3-5, p. 365-405, 2005.

LONG, Z.; STOREY, J.; LEWIS, S.; SEPANIAK, M. J. Landfill siloxane gas sensing using differentiating, responsive phase coated microcantilever arrays. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 81, p. 2575-2580, 2009.

LUCKLUM, R.; HAUPTMANN, P. Acoustic microsensors-the challenge behind microgravimetry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 384, n. 3, p. 667-682, 2006.

MARQUELLI, W. A.; CALBO, A.G. **Manejo de irrigação em hortaliças com sistema Irrigas®**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2009. 16 p. (Circular técnico, 69)

- MARQUELLI, W. A.; FREITAS, V. M. T.; COSTA JÚNIOR, A. D. **Guia prático para uso do Irrigas® na produção de hortaliças**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2010. 32 p.
- MARSHALL, T. J. **Relations between water and soil**. Harpenden: Commonwealth Bureau of Soils; Bucks: Commonwealth Agricultural Bureaux, 1959. 91p. (Technical Communication, 50).
- McQUADE, D. T.; PULLEN, A. E.; SWAGER, T. M. Conjugated polymer-based chemical sensors. **Chemical Reviews**, Washington, v. 100, n. 7, p. 2537-2574, 2000.
- MEDEIROS, E. S. de. **Desenvolvimento de sensores de polímeros condutores para avaliação de sucos de laranja**. São Carlos, 2006. 218 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006. Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, Co-Orientador: Prof. Dr. Rinaldo Gregório Filho.
- MEDEIROS, E. S.; GREGORIO, R.; MARTINEZ, R. A.; MATTOSO, L. H. C. A taste sensor array based on polyaniline nanofibers for orange juice quality assessment. **Sensor Letters**, [S. I.], v. 7, n. 1, p. 24-30, 2009.
- MORAES, M. L.; MAKI, R. M.; PAULOVICH, F. V.; RODRIGUES, U. P. et al. Strategies to optimize biosensors based on impedance spectroscopy to detect phytic acid using layer-by-layer films. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 82, n. 8, p. 3239-3246, 2010.
- OLIVEIRA, J. E.; SCAGION, V. P.; GRASSI, V.; CORREA, D. S.; MATTOSO, L. H. C. 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**, [S. I.], v. 171, p. 249-255, 2012.
- PALLAS-ARENY, R.; WEBSTER, J. G. **Sensors and Signal Conditioning**. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001.
- PINNADUWAGE, L. A.; THUNDAT, T.; HAWK, J. E.; HEDDEN et al. Detection of 2,4-dinitrotoluene using microcantilever sensors. **Sensors and Actuators B**, [S. I.], v. 99, p. 223-229, 2004.
- RICHARDS, L. A. Soil moisture tensiometer materials and construction. **Soil Science**, [S. I.], v. 53, p. 241-248, 1942.
- RIUL, A.; SOTO, A. M. G.; MELLO, S. V.; BONE, S.; TAYLOR, D. M.; MATTOSO, L. H. C. An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. **Synthetic Metals**, [S. I.], v. 132, n. 2, p. 109-116, 2003a.
- RIUL, A.; DANTAS, C. A. R.; MIYAZAKI, C. M.; OLIVEIRA, O. N. Recent advances in electronic tongues. **Analyst**, [S. I.], v. 135, n. 10, p. 2481-2495, 2010.
- RIUL, A.; DOS SANTOS, D. S.; WOHNATH, K.; CARVALHO, A.; FONSECA, F. J.; OLIVEIRA, O. N. 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**, Washington, v. 18, n. 1, p. 239-245, 2002.
- RIUL, A.; DE SOUSA, H. C.; MALMEGRIM, R. R.; DOS SANTOS, D. S.; CARVALHO, A. J. F. et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

networks. **Sensors and Actuators B-Chemical**, [S. l.], v. 98, n. 1, p. 77-82, 2004.

RIUL, A.; MALMEGRIM, R. R.; FONSECA, F. J.; MATTOSO, L. H. C. An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Biosensors & Bioelectronics**, [S. l.], v. 18, n. 11, p. 1365-1369, 2003b.

SENSIRION THE SENSOR COMPANY. **Introduction to Humidity, basic Principles on Physics of Water Vapor**. Disponível em: <www.sensirion.com>. Acesso em: 25 mar. 2012.

SILVA, R. C.; VITTI, A. Receita mundial com exportação de frutas cresce 62% em 10 anos. **Revista Hortifruti Brasil**, Piracicaba, SP, v. 55, p. 6-10, 2007.

SINGAMANANI, S.; LEMIEUX, M. C.; LANG, H. P.; GERBER, C.; LAM, Y.; ZAUSCHER, S.; DATSKOS, P. G.; LAVRIK, N. V.; JIANG, H.; NAIK, R. R. et al. Bimaterial microcantilevers as a hybrid sensing platform. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 20, p. 653-680, 2008.

SKOTHEIM, T. A.; ELSENBÄUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of conducting polymers**. Nova York: Marcel Dekker, 1998.

STEFFENS, C. **Desenvolvimento e caracterização de sensores de gases em nariz eletrônico para avaliação de compostos orgânicos voláteis com potencial aplicação no amadurecimento de frutas**. 2009. 116 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões, Erechim, 2009. Orientadores: Fernanda de Castilhos Corazza, José Vladimir de Oliveira, Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior.

STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; FRANCHESCHI, E.; CORAZZA, M. L. et al. Low-cost sensors developed on paper by line patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO₂. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 159, n. 21-22, p. 2329-2332, 2009.

STEFFENS, C.; FRANCHESCHI, E.; CORAZZA, F.C.; HERRMANN JR., P. S. P. et al. Gas sensors development using supercritical fluid technology to detect the ripeness of bananas. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 101, p. 365-369, 2010.

STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; FATIBELLO, O.; HERRMANN, P. S. P. Atomic force microscope microcantilevers used as sensors for monitoring humidity. **Microelectronic Engineering**, [S. l.], v. 113, p. 80-85, 2014.

STEFFENS, C. **Desenvolvimento de microrilêver funcionalizado com polímero condutor para detecção de compostos orgânicos voláteis e umidade relativa**. 2012. 171 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal de São Carlos, 2012.

STONE, G. G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. **Proceedings of the Royal Society of London A**, Londres, v. 82, p. 172-175, 2009.

TABARD-COSSA, V. **Microcantilever actuation generated by redox-induced surface stress**. 2005. 169 p. Tese (Doctor of Philosophy) – Department of Physics McGill University, Montreal, 2005.

THUNDT, T.; WACHTER, E. A.; SHARP, S. L.; WARMACK, R. J. Detection of mercury vapor using resonating microcantilevers. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 66, p.

1695-1697, 1995.

VARGAFITK, N. B.; VOLKOV, B. N.; VOLJAK, L. D. International tables of the surface tension of water. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, Gaithersburg, v. 12, n. 3, p. 817-820, 1983.

VAZ, C. M. P.; CALBO, A. G.; PORTO, L. E. Principles and applications of a new class of soil water matric potential sensors: the dihedral tensiometer. **Procedia Environmental Sciences**, [S. l.], v. 19, p. 484-493, 2013.

VENANCIO, E.; MATTOSO, L.; MACDIARMID, A.; HERRMANN, P. S. P. Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, throw-away sensors. **Sensors and Actuators B**, [S. l.], Chemical, v. 130, p. 723-729, 2008.

VOLPATI, D.; AOKI, P. H. B.; DANTAS, C. A. R.; PAULOVICH, F. V. et al. Toward the optimization of an e-tongue system using information visualization: a case study with perylene tetracarboxylic derivative films in the sensing units. **Langmuir**, Washington, v. 28, n. 1, p. 1029-1040, 2012.

WANG, C.; WANG, D.; MAO, Y.; HU, X. Ultrasensitive biochemical sensors based on microcantilevers of atomic force microscope. **Analytical Biochemistry**, Los Angeles, v. 363, p. 1-11, 2007.

WEI, D.; BAILEY, M. J. A.; ANDREW, P.; RYHANEN, T. Electrochemical biosensors at the nanoscale. **Lab on a Chip**, [S. l.], v. 9, n. 15, p. 2123-2131, 2009.

WIDE, P.; WINQUIST, F.; BERGSTEN, P.; PETRIU, E. M. The human-based multisensor fusion method for artificial nose and tongue sensor data. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, [S. l.], v. 47, n. 5, p. 1072-1077, 1998.

WINQUIST, F.; WIDE, P.; LUNDSTROM, I. An electronic tongue based on voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 357, n. 1-2, p. 21-31, 1997.

Capítulo 9

Sensores para medir firmeza e hidratação vegetal desenvolvidos na Embrapa

Adonai Gimenez Calbo

1. Introdução

O estado de hidratação das plantas é geralmente determinado de maneira relativa através de variáveis práticas como o diâmetro do caule (ALVIM, 1975), teor de matéria seca e o teor relativo de água. Medições dos componentes físicos que representam o estado da água na planta, por outro lado, são em geral muito mais difíceis de medir, razão pela qual são variáveis consideradas principalmente no ambiente acadêmico (CALBO et al., 2011).

Uma linha de pesquisa voltada para o estudo destes componentes físicos do estado da água na planta e nos solos foi iniciada na Embrapa em 1986, em conexão com estudos de qualidade pós-colheita de frutas e hortaliças. Os progressos iniciais nesses estudos foram facilitados, graças à recuperação de dois trabalhos israelenses (BERSTEIN; LUSTIG, 1981, 1985), nos quais a pressão de turgescência celular de bagas de uva foi estimada de acordo com a força para aplainar uma área na superfície desses frutos, que foram tratados presumidamente como se fossem uma bexiga envolta por membrana flexível e sob pressão igual à pressão das células individuais.

Estas referências iniciais nos abriram a noção de que é possível e promissor desenvolver métodos básicos para determinar de maneira mais adequada os componentes físicos do estado na água na planta. Nesta linha, ideias e hipóteses relativas a novos desenvolvimentos aplicados à pós-colheita, manejo de irrigação e ecofisiologia se acumularam porque as demandas agrícolas são fortes. Alguns destes desenvolvimentos são descritos a seguir, enfatizando os esforços de pesquisa, de difusão de tecnologia e de desenvolvimento industrial com a iniciativa privada.

2. Pressão de turgescência celular estimada pela técnica de aplanação

As pesquisas relativas aos componentes físicos que representam o estado da água na planta foram iniciadas com o que havia de mais simples e de mais clássico. A técnica da força externa de Berstein e Lustig (1981, 1985), que denominamos "técnica de aplanação", e o clássico método da câmara de Scholander (SCHOLANDER et al., 1964, 1965). O modelo de estudo foram raízes de cenoura submetidas a níveis crescentes de desidratação, induzida por ventilação forçada a 25 °C. Obteve-se uma correlação linear entre a redução pressão de turgescência nas raízes durante a desidratação, na comparação entre estes dois procedimentos, assunto que foi relatado em nosso primeiro trabalho sobre o tema (CALBO; CALBO, 1989). A boa linearidade e a declividade quase unitária obtidas foram tomadas como um sinal verde. Após isto, a técnica de aplanação foi avaliada em diversas frutas e hortaliças, enquanto havia uma crescente preocupação em modelar e aferir os resultados obtidos pela técnica de aplanação contra outros procedimentos de medição da pressão de turgescência celular mais seguros e difíceis.

O procedimento de uso da técnica de aplanação envolve: colocar o órgão sobre a base do instrumento (Figura 1) e, a seguir, apoiar a ponta de prova transparente sobre o órgão. A firmeza (Fz) é calculada, então, dividindo-se o peso da ponta de prova transparente (Força, em kgf) pela área aplanada em cm² entre o órgão e a placa de vidro (eq. 1).

$$Fz = \text{Força}/\text{Área} \dots\dots\dots(1)$$

A visualização da área aplanada sob a placa de vidro é usualmente fácil. No entanto, em alguns casos, pode ser necessária a aplicação de uma delgada camada de óleo mineral (de baixa viscosidade). Esta aplicação é feita com uma toalha de papel levemente impregnada de óleo. A área aplanada de forma presumidamente elíptica, utilizada na equação 1, é medida com paquímetro e calculada utilizando-se a equação 2.

$$\text{Área} = 0.784 \times D \times d \dots\dots\dots(2)$$

Onde D é o diâmetro maior e d é o diâmetro menor da figura de amassamento.

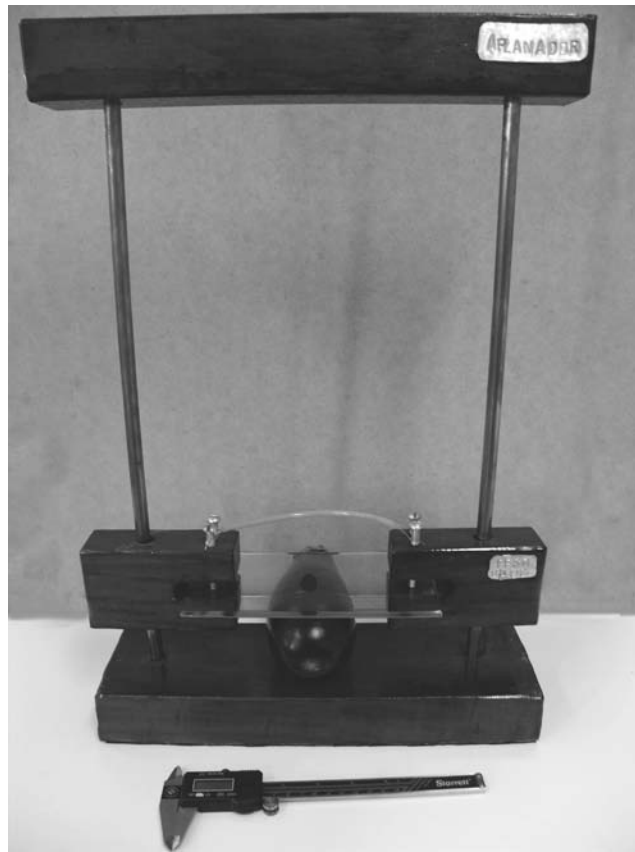


Foto: Camila Fernanda Borges.

Figura 1. Aplanador com ponta de prova transparente, em placa de vidro, com peso conhecido e alça para aplicar a ponta de prova sobre os objetos de estudo. A estimativa da pressão de turgescência celular é feita a partir das medições do peso da ponta de prova e da área do fruto aplainado, que é visível sob a placa de vidro transparente.

Ao longo do tempo vários laboratórios no Brasil passaram a utilizar a técnica de aplanção empregando o aplanador ilustrado na Figura 1, que foi desenvolvido por Calbo e Nery (1995), para determinar a perda de firmeza durante o amadurecimento. A seguir alguns exemplos para frutas: frutos de araçá (AMARANTE; MEGGUER, 2008), buriti (SANTELLI et al., 2009), butiá (DREHMER; AMARANTE, 2008), cubiu (STEFANELLO et al., 2010), goiaba (MATTIUZ; DURIGAN, 2001), mamão (JACOMINO et al., 2002) e tomate (MORETTI et

al., 2000). Em hortaliças como a berinjela e a beterraba (KLUGE et al., 1999) e na cenoura (CALBO, 2000; LUENGO et al., 2003), o método de aplanção tem sido usado para determinar a perda da pressão de turgescência celular e a firmeza causada pela desidratação induzida pela perda de água na transpiração.

Com o método de aplanção acompanha-se a perda de firmeza, com medições repetidas no mesmo órgão, sem danificá-lo. Esta característica do método de aplanção tem possibilitado a seleção de genótipos com maior capacidade de armazenamento. Para esta aplicação o prof. Wilson R. Maluf da UFLA desenvolveu um critério para a determinação da meia-vida de armazenamento de frutos de tomate, para a seleção dos genótipos com maior capacidade de armazenamento (ANDRADE JUNIOR et al., 2005; CÁ et al., 2006), que pode ser utilizado em diferentes tipos de frutos climatéricos.

A facilidade de medição de pressão de turgescência celular pela técnica de aplanção, juntamente com noções de deformação de células e dos seus complementos de volumes gasosos intercelulares, permitiu ampliar os conhecimentos sobre os efeitos fisiológicos do estresse de compressão em hortaliças como o tomate (PEREIRA, 1996; PEREIRA e CALBO, 2000), a batata e a batata-doce (CALBO et al., 1995; CALBO; NERY, 2001).

Medidas rápidas da turgescência celular de frutas e hortaliças também possibilitaram avanços em aplicações relativas à logística da distribuição de frutas e hortaliças. Isto foi possível graças a simples expressões matemáticas que foram desenvolvidas para relacionar a pressão de turgescência celular com as alturas potenciais de pilhas e as alturas potenciais de embalagens para frutas e hortaliças (LUENGO et al., 2003; LUENGO, 2005). Estas definições técnicas das alturas potenciais garantem definições das dimensões das embalagens para a adequada proteção dos produtos hortícolas.

As deformações celulares reversíveis e irreversíveis, que são induzidas por forças de compressão crescentes foram estudadas em diferentes sistemas de pesquisa prática e teórica, em algumas hortaliças (CALBO et al., 1995; CALBO; NERY, 2001; PEREIRA, 1996; PEREIRA; CALBO 2000). Sob o ponto de vista prático, o esforço foi para a avaliação dos estresses de armazenamento, particularmente dentro de embalagens inadequadas. Sobre o ponto de vista teórico, os estudos se beneficiaram de medições complementares de volumes gasosos intercelulares, que possibilitaram o acompanhamento das deformações celulares em função da pressão de turgescência celular. Nestes trabalhos básicos, tivemos a oportunidade de desenvolver novas expressões que relacionam a pressão de turgescência celular efetiva e suas estimativas obtidas pela técnica de aplanção, de acordo com parâmetros simples como a razão de compressão celular, isto é, a fração transversal do perímetro da parede celular em contato com células vizinhas; e da porcentagem de volume gasoso intercelular máximo, de um tecido (látice celular),

enquanto modelávamos as forças de cisalhamento celular induzidas pela pressão de turgescência celular (CALBO; NERY, 2001).

3. Instrumentos de referência para pressão de turgescência celular – a sonda termoelástica

A técnica da câmara de Scholander (SCHOLANDER et al., 1964, 1965) utilizada nos estudos com a cenoura (CALBO; CALBO, 1989) é considerada um método prático para medir a tensão com que a água é retida nas paredes celulares das plantas. Conforme Boyer (1967), estas medições da tensão de água, sob condições presumidas de equilíbrio físico-químico, são adicionalmente uma estimativa do potencial da água na planta, caso a água que impregna as paredes celulares contenham poucos solutos dissolvidos. Na aproximação um tanto irreal, de equilíbrio químico, que é indispensável para a aplicação do conceito de potencial da água, foram desenvolvidos alguns métodos indiretos, com os quais se postula estimar cada componente físico do estado da água na planta, incluindo-se a pressão de turgescência celular, mediante o emprego de procedimentos gráficos e matemáticos simplificados.

O significado dos estresses hídricos, medidos com a câmara de pressão de Scholander, vem sofrendo variadas interpretações na literatura especializada, inclusive por alguns expoentes como Zimmermann (BALLING; ZIMMERMANN, 1990), que argumentam que os elevados valores de tensão de água na planta, obtidos com esta câmara de pressão seriam artefatos, que não representariam a tensão da água nos vasos do xilema, o que seria correntemente medido apenas pela introdução da sonda de pressão celular no interior dos elementos de vaso de xilema. Canny (1995), por exemplo, não considera que a câmara de pressão de Scholander meça a tensão de água nos vasos do xilema e defende que a câmara de pressão de Scholander mediria apenas uma pressão de compensação, que é função da pressão com que os feixes vasculares comprimem e bombeiam água para o interior dos vasos do xilema.

Estas questões revelam a necessidade de novos métodos de campo, que possam, preferencialmente, serem aferidos em laboratório, em comparação com métodos de referência relativamente a cada variável do estado de água na planta a ser estudada. Para serem valiosos estes novos instrumentos de campo precisarão ser simples, robustos e adequadamente aferidos, para que possam ser utilizados em aplicações de manejo de irrigação, ecofisiologia e pós-colheita.

Resultados conflitantes sobre a leitura da tensão da água no xilema feita com a câmara de Scholander e com a sonda de pressão celular modificada a partir do trabalho de Hüsken et al. (1978) foram relatados inicialmente

por Balling e Zimmermann (1990), e posteriormente foram objeto de polêmicas relativamente a resultados e interpretações adicionais em diferentes plantas. Estas divergências foram, por exemplo, base da teoria de ascensão da seiva na planta intitulada "Cohesion supported by tissue pressure" (CANNY, 1995). Segundo esta teoria, as tensões de água no interior dos elementos de vaso de xilema seriam modestas, e o transporte da água na planta seria viabilizado graças à ocorrência de fortes pressões de turgescência nas células parenquimáticas e de floema que cercam os elementos nos feixes vasculares e outras estruturas de transporte de água na planta. Segundo esta teoria, a leitura da câmara de pressão de Scholander, ou do método psicrométrico, seria na prática apenas índices de estresse hídrico. Em defesa da teoria coeso-tenso-transpiratória de ascensão da seiva na planta, vários autores consideram que a câmara de Scholander mede sim a tensão da água na planta, como lê na argumentação de Milburn (1996), que usa uma abordagem praticamente similar àquela utilizada por Canny (1995), para assentar a sua visão contrastante.

Estas controvérsias foram motivações importantes, enquanto trabalhávamos com sondas de pressão celular, para medir pressão de turgescência celular e tensão de água nas paredes celulares, e também nos vasos do xilema. Para estas pesquisas, construímos alguns tipos de instrumentos de referência para medir corretamente estes componentes do estado da água na planta, tomando o método da sonda de pressão celular a volume constante de Hüsken et al. (1978) como base nos desenvolvimentos. Começamos desenvolvendo sondas muito parecidas como Hüsken et al. (1978), removendo alguns itens que não funcionaram bem no modelo original; a seguir derivamos para sondas de pressão celular mais simples, com mecanismo hidráulico (Figura 2) e com similar mecanismo pneumático. Na sequência, adicionalmente, vislumbramos as leituras dos componentes de pressão celular no simplasma e no apoplasma por um mecanismo no qual a compressibilidade e a expansibilidade de óleos minerais de baixa viscosidade possibilitaram a construção da sonda de pressão celular termoelástica, sem partes mecânicas externas. Este novo tipo de instrumento foi protegido pela patente BR 9906212-7 (PESSOA et al., 1999).

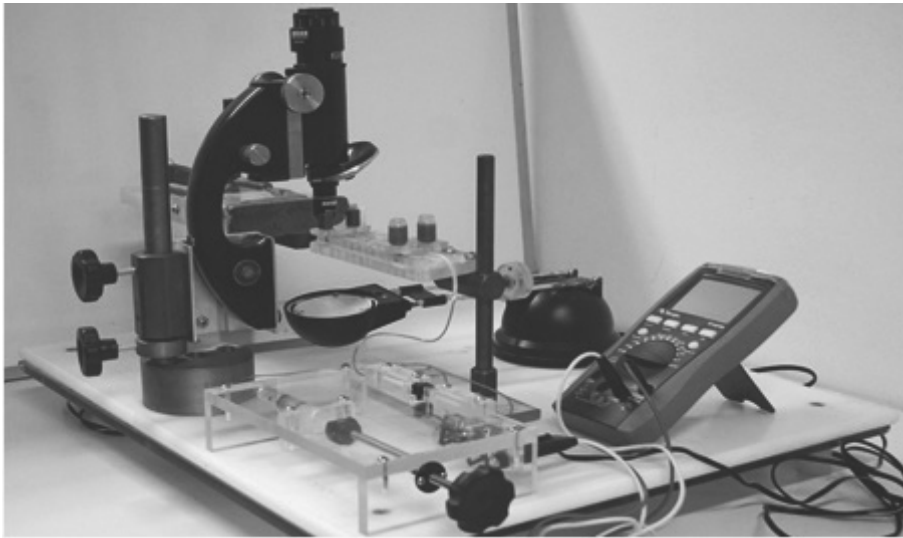


Foto: José Dalton Cruz Pessoa.

Figura 2. Sonda de pressão celular simples para medir a pressão de turgescência celular de órgãos fixados em um manipulador simples, contendo: transdutor de pressão, sistema de pressurização hidráulica com êmbolo e acionamento em manípulo, um pedestal de fixação do capilar, iluminação e um microscópio para visualizar o menisco água/óleo no capilar durante as medições.

A Sonda Termoelástica possui ajuste térmico rigoroso, tipicamente igual ou melhor que $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ graças ao uso de um “banho térmico”, à base de água, ou um corpo massivo de alumínio (Figuras 3 e 4). A operação deste tipo de instrumento (Figura 3) pode ser feita: a) sob volume celular constante mediante o uso de variação de temperatura para retornar o menisco a uma posição de referência, por ajuste fino da temperatura; b) sob temperatura constante, um método suave e ideal para leituras de tensão de água nas paredes celulares de raízes. De acordo com este método simplesmente se acompanha a movimentação do menisco para calcular a tensão da água nas paredes celulares, ou no xilema; c) sob pressão constante na qual a posição do menisco é controlada apenas mediante variação de temperatura – é um método utilizado para a microinjeção, de acordo com diferenciais térmicos aplicados, e ideal para a injeção de amostras com volumes entre microlitros e picolitros.

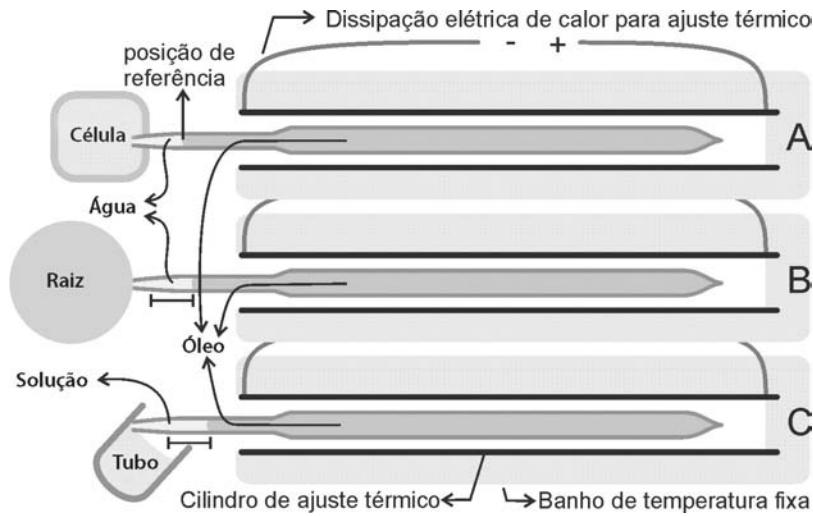


Figura 3. Formas típicas para operar uma sonda de pressão termoelástica. A – Manometria a volume constante, frequentemente utilizado para medir a pressão de turgescência celular, a temperatura é finamente aumentada com elevação da voltagem aplicada para devolver o menisco para a posição inicial de referência. O incremento da temperatura medida é usado para calcular a pressão celular. B – Manometria de temperatura constante, que é particularmente útil para os estudos de tensão de água nas paredes celulares planta. C – Volumetria de pressão constante, que possibilita procedimentos simples de microinjeção e microextração de amostras com volumes da ordem de picolitros.

Na operação a volume constante da Sonda de Pressão Celular Termoelástica (Figura 3 e Figura 4), que é mais comum, primeiro ajusta-se o menisco em uma posição de referência inicial (Figura 3), depois se insere a ponta do capilar na célula, e a pressão de turgescência celular é medida de acordo com o fluxo de calor (aquecimento) requerido para causar uma expansão térmica suficiente para compensar a redução do volume do líquido causada pela pressurização (CALBO; PESSOA, 1999; PESSOA; CALBO, 2004b). O incremento de temperatura que faz o menisco retornar à posição de referência permite a estimativa da pressão de turgescência celular.

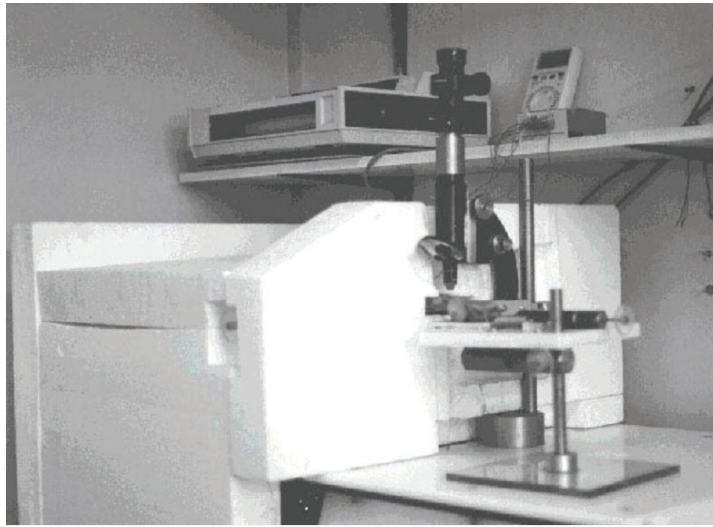


Foto: Adonai Gimenez Calbo.

Figura 4. Sonda de pressão termoelástica para medições de pressão celular de acordo com os ajustes de temperatura. As medições são feitas com auxílio de capilares de vidro com bulbo cheio de óleo mineral de expansibilidade e compressibilidade conhecidas. No instrumento, coberto por chapas grossas de poliestireno, um banho de água absorve o calor dissipado em uma resistência elétrica ao redor do cilindro de temperatura controlada. Um tubo de aço inoxidável teve ambas as extremidades ligadas a uma fonte de energia elétrica (não representada) e foi centrado em um difusor de calor preparado em alumínio sobre o banho de água. Além disso, um tubo de microscópio, uma fonte de luz (não mostrada) e um suporte de amostra que deslizam sobre uma base de náilon plana e estável completaram o instrumento. Para o posicionamento da amostra, o deslocamento micrométrico manual foi realizado com auxílio de botões paralelos e ortogonais ao tubo de temperatura ajustável, no qual o capilar de medição foi inserido.

Os resultados obtidos com a sonda termoelástica a volume constante foram similares aos obtidos com uma sonda de pressão celular convencional em medições de pressão de turgescência celular. Também a volume constante, os capilares com óleo/água, e sem tratamentos especiais, suportaram em média tensões de água da ordem $-1,80 \pm 0,30$ MPa. Estes valores suportados pelos capilares de vidro foram bem maiores do que as tensões de

água que se conseguiu medir durante o estabelecimento de estresse hídrico das raízes de cenoura durante a perda de água causada por transpiração, na qual as leituras aumentaram 0,38 MPa (CALBO; PESSOA, 1999), quando ocorreu a cavitação. Estas medições de tensão de água nas paredes celulares formam efetuadas acompanhando-se a movimentação do menisco enquanto o bulbo de óleo do capilar era mantido sob temperatura constante.

As bases físicas das sondas de pressão de pressão de Hüsken et al. (1978) e da sonda de pressão celular termoelástica de Pessoa et al. (1999) foram estudadas com o intuito de aplicações automatizadas (BERTUCCI-NETO, 2005; BERTUCCI-NETO et al., 2006; BERTUCCI-NETO; CRUVINEL, 2008), como parte de um desenvolvimento de um sistema de sua automatização por captura da posição do menisco por método óptico.

As sondas de pressão celular descritas nesta seção usam procedimentos rigorosos e, portanto, servem para a aferição de sistemas de campo mais práticos e robustos. As sondas de pressão celular de referência descritas são instrumentos estritamente laboratoriais, por depender de capilares frágeis cuja posição do menisco água/óleo precisa cuidadosa medição sob microscópio. Outros tipos de instrumentos mais simples e robustos, portanto, são demandados para propiciar aplicações práticas de medição de pressão de turgescência celular e de tensão de água na planta que possam ser voltadas a usos para manejo de irrigação, ecofisiologia e pós-colheita.

4. Novas interpretações sobre o crescimento vegetal demandarão novos tipos de resultados experimentais

Além dos aspectos práticos, estes estudos sobre instrumentação foram acompanhados de um aprendizado sobre a natureza e as implicações das variáveis do estado da água na planta para o frescor, o crescimento e o encolhimento dos órgãos vegetais, de acordo com o estado de hidratação da planta.

Uma introdução avançada sobre como o estresse hídrico induz forças que moldam a aparência, a firmeza e o crescimento das plantas é contida no artigo "A plant growth re-analysis. An extension of Lockhart's equation to multicellular plants" (CALBO; PESSOA, 1994), que trata o assunto utilizando as dimensões de tensão da água no apoplasto (parede celular) e a pressão de turgescência celular. A inter-relação destas forças, no interior das paredes celulares, determina em conjunto, de um lado a expansão elástica e de outro o crescimento (deformações plásticas "irreversíveis") dos tecidos vegetais, que ocorrem mais facilmente nas fases de crescimento, sob condições de adequada disponibilidade de água e nutrientes minerais e orgânicos. Complementarmente, nas paredes celulares, ocorre também o encolhimento (plástico) dos tecidos vegetais, que pode, em casos particulares, vir

acompanhado de uma resposta de recuperação da turgescência celular. O crescimento vegetal é uma variável dependente do órgão e do estágio de desenvolvimento, que é bioquimicamente modulado através de parâmetros físicos como a extensibilidade intrínseca das paredes celulares sob a ação de forças de tracionamento. De maneira inversa, o encolhimento celular também pode ocorrer, e neste caso é modulado bioquimicamente por um parâmetro análogo, denominado de compressibilidade plástica intrínseca. Tanto o crescimento quanto o encolhimento ocorrem de acordo com forças no interior das paredes celulares, como reação à pressão de turgescência celular e à tensão com que a água é retida nas paredes celulares, o que pode ser expresso com simplicidade em termos de compressões/trações resultantes locais.

Para a validação deste modelo de fisiologia vegetal, no entanto, a instrumentação disponível para pesquisa ainda parece ser insuficiente. O ensaio do modelo requer medições simultâneas da pressão de turgescência celular, da tensão de água nas paredes celulares e da fração de paredes celulares, na secção transversal do tecido. Destas três variáveis, a mais decisiva e de maior magnitude esperada é a tensão de água no apoplasto. Infelizmente, para plantas ainda não há tensiômetros de planta disponíveis que possam medir a tensão da água nas paredes celulares (apoplasto) de maneira direta, simples e contínua. Em suma, medir a tensão da água nas paredes celulares talvez seja o mais importante dos desafios instrumentais para o desenvolvimento da fisiologia vegetal.

O modelo, apesar da falta de uma validação experimental, oferece explicação plausível para a recuperação experimental de 60% da pressão de turgescência de raízes cenoura “Brasília” durante o armazenamento, em relação ao controle. Nas raízes de cenoura, a perda de água foi induzida rapidamente por transpiração sob ventilação forçada a 25 °C, até terem sua pressão de turgescência reduzida a zero, o que ocorreu com uma perda de massa de cerca de 20%. A recuperação da pressão de turgescência celular ocorreu durante 67 dias de armazenamento refrigerado (5 ± 2 °C), dentro de embalagens plásticas, cuja função foi diminuir a transpiração. Resultados anteriores e similares de recuperação da pressão de turgescência celular também foram relatados para folhas de repolho (LEVITT, 1986). Este do modelo, poderá, adicionalmente ser a base para explicar outras respostas como o do endurecimento de tecidos vegetais vivos, como a batata-doce, durante etapas de desidratação relativamente intensas.

Do ponto de vista de motivação para o desenvolvimento de instrumentos, os modelos matemáticos explicitados por Calbo e Pessoa (1994), e Pessoa e Calbo (2004a), são importantes porque evidenciam que o crescimento e as variações de volume dos órgãos da planta também dependem da tensão da água nas paredes celulares da planta. Adicionalmente,

estes modelos indicam que o crescimento das plantas, provavelmente, não depende apenas da pressão de turgescência celular, como é postulado no modelo de Lockhart (1965) para células com paredes celulares finas, e que tem sido a base teórica da maioria dos trabalhos experimentais e dos textos didáticos recentes. Estes novos modelos deixam evidente que a pressão de turgescência celular e a tensão de água nas paredes celulares (apoplasma) são variáveis interdependentes, de acordo com funções matemáticas simples, relativas a forças de tração e de compressão, mediadas por parâmetros de elasticidade e da plasticidade celular bioquimicamente controladas.

Diferentemente do que ocorre em solos (RICHARDS, 1942; CALBO; SILVA, 2006), faltam tensiômetros de planta simples e de leitura contínua para serem lidas as elevadíssimas tensões de água que presumidamente ocorrem nas paredes celulares das plantas. As medições da tensão de água nos vasos do xilema são de tipo diferente, porém não menos difíceis (PESSOA; CALBO, 2001; BALLING; ZIMMERMANN, 1990) do que as medições da tensão da água nas paredes celulares da epiderme de raízes de cenoura anteriormente descritas. Esta diferença de significado entre a leitura de tensão da água no apoplasma e a leitura de tensão da água nos vasos do xilema é tratada de uma maneira muito interessante CANNY (1995), que deixa transparecer que a tensão da água nas paredes das células das folhas certamente é de magnitude muito maior que as tensões de água medidas nos vasos do xilema.

A variável “tensão de água” no apoplasma, adicionalmente, é fundamental para o funcionamento do sistema coeso-tenso-transpiratório de ascensão de seiva bruta nas plantas, em que pese a possibilidade localizada do transporte de água através de feixes vasculares positivamente pressurizados e pontuados de vasos de xilema fechados nas pontas (CANNY, 1995). Nestes elementos de vaso de xilema de comprimento geralmente menor que 60 cm, a pressão da água oscila entre valores negativos até valores ocasionalmente positivos, que são importantes para o preenchimento com água de elementos do xilema cheios de ar, após períodos de estresse hídrico.

Para mensurar a tensão da água no interior das paredes celulares, correntemente há indicativos de que o sistema de Sensor Diédrico (CALBO et al., 2010), possa evoluir a ponto de se tornar o primeiro instrumento que possa medir esta variável de maneira contínua nas plantas. Caso isto ocorra, então a caracterização dos parâmetros que governam a ascensão da seiva e também o crescimento vegetal, nos moldes propostos por CALBO e PESSOA (1994), poderão brevemente ser estudados.

5. Sobre a história dos instrumentos – casos Wiltmeter e Turgometer

As tecnologia Wiltmeter e Turgometer são duas modificações da técnica de aplanação para medir pressão de turgescência celular. Esses instrumentos estendem o uso da técnica de aplanação e viabilizam a medição da turgescência celular em folhas e em órgãos volumosos, mesmo que possuam irregularidade superficiais, que seriam impeditivas para o uso dos aplanadores anteriormente descritos (CALBO, 1991, 2000; CALBO; CALBO, 1989; CALBO; NERY, 1995). A primeira publicação nesta linha foi a respeito de um antecessor do Wiltmeter para medir a pressão de turgescência celular das folhas, denominado Turgômetro (CALBO, 1991). A ponta de prova cilíndrica do turgômetro, que era adaptada a um êmbolo, no entanto, causava certa deformação circular nas folhas. Este problema técnico foi resolvido vários anos mais tarde em um instrumento mais prático, que possibilitou a elaboração do documento de patente intitulado “Sistema de aplanação para avaliar a firmeza dependente da pressão celular em folhas e segmentos de face plana de órgão macios” (CALBO; PESSOA, 2007). Para este instrumento, atualmente em fase de desenvolvimento industrial, a Embrapa registrou a marca Wiltmeter® (Figura 5).

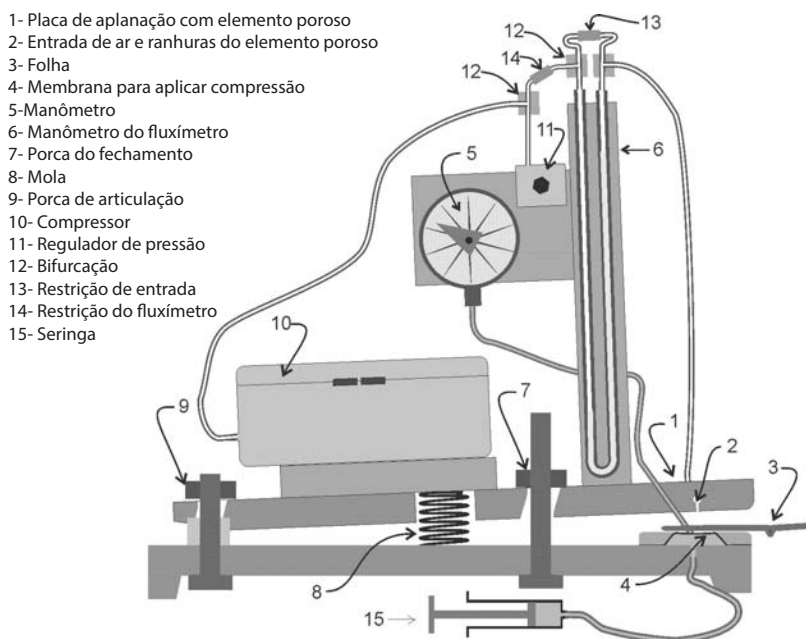


Figura 5. Esquema de um protótipo de Wiltmeter, a placa inferior com membrana de borracha aperta a folha contra o elemento poroso da placa de aplanação. Compressor, sistema de ajuste de fluxo de ar com regulador de pressão e restrições para ajustar a passagem de ar entre a folha e a placa de aplanação, seringa para aplicar compressão e monômetro complementam o instrumento.

5.1 Aplicações experimentais do Wiltmeter

Com protótipos de Wiltmeter similares ao ilustrado na Figura 5 (CALBO et al., 2010) foram realizados alguns estudos relativos a pós-colheita e a ecofisiologia. Com a finalidade de comprovar que o Wiltmeter mede a pressão de turgescência celular, Ferreira e Calbo (2010) fizeram medições comparativas com o Wiltmeter e com a sonda de pressão celular em folhas de alface, chicória e couve. As medições ocorreram enquanto as folhas perdiam a turgescência em função da desidratação induzida por transpiração às folhas destacadas. As leituras de pressão de turgescência celular do Wiltmeter foram altamente correlacionadas e, em todos casos, entre 8 e 15%, menores que as leituras obtidas com a sonda de pressão celular. Os resultados foram considerados muito bons, visto que o Wiltmeter é um instrumento robusto e simples que pode inclusive ser utilizado campo. Tecnicamente, a diferença de leitura observada foi interpretada como consequência da espessura da parede celular, que nas folhas não poder ser considerada negligível (Calbo et al., 2010).

Posteriormente, a tecnologia Wiltmeter foi utilizada para definir níveis limiares de pressão de turgescência, para facilitar o controle de qualidade de folhosas (FERREIRA e CALBO, 2010) e em estudo da pós-colheita de flores de crisântemos (SPRICIGO et al., 2012).

Do ponto de vista de ecofisiologia, estudou-se o efeito de déficits hídricos no solo sobre o estado da água de plantas de mamoneira, de acordo com medições efetuadas em Câmara de Scholander e no Wiltmeter. Neste estudo Brixner et al. (2011) verificaram que o Wiltmeter é uma ferramenta prática e adequada para o estudos de ecologia e manejo de irrigação. Em maracujazeiro, Sampaio et al. (2013) acompanharam as variações diárias da pressão de turgescência celular das folhas de maracujazeiros submetidos a diferentes tratamentos de adubação. Em folhas de mamoeiro, Dutra et al. (2011) verificaram uma relação linear entre o teor relativo de água e a pressão de turgescência celular estimada com o Wiltmeter. Em melhoramento vegetal, os diferentes estados de ploidia da bananeira puderam ser detectados de acordo com diferenças de pressão de turgescência celular na folha, com auxílio do Wiltmeter (SILVA, 2012). Calbo e Ferreira (2011), por outro lado, compararam os resultados de Wiltmeter com alguns outros métodos para estudar o estresse hídrico em folhosas e concluíram que o Wiltmeter pode ser valioso, tanto por suas medidas diretas do estado da água, quanto pela facilidade com que possibilita medições rápidas do módulo de elasticidade volumétrico desses órgãos.

A tecnologia Wiltmeter® foi licenciada para duas empresas: a Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda e a Hidrosense Comércio de Sistemas Para Irrigação Ltda. Trata-se portanto de um instrumento em fase de desenvolvimento industrial e com interessante potencial nos campos da pós-colheita, do manejo de irrigação e da ecofisiologia.

5.2 O Turgometer

O desenvolvimento do Turgometer (Figura 6) ocorreu paralelamente ao do Wiltmeter e envolveu a elaboração de numerosos protótipos experimentais. Um destes protótipos, feito com uma célula de carga pelo Dr. José Dalton Cruz Pessoa, foi denominado de firmômetro e foi utilizado sem descrição técnica, por questões de sigilo, em algumas publicações relativas à pós-colheita de frutas e hortaliças (LUENGO, 2005; LUENGO et al., 2003). O uso antecipado deste tipo particular de Turgometer ocorreu em função da demanda por dados de pressão de turgescência celular das mais importantes frutas e hortaliças comercializadas. A necessidade advinha da possibilidade de se estimar matematicamente a altura máxima de pilhas e de embalagens de frutas hortaliças, para as quais o uso da técnica de aplanação, conforme descrito por Calbo e Nery (1995), era inviável.

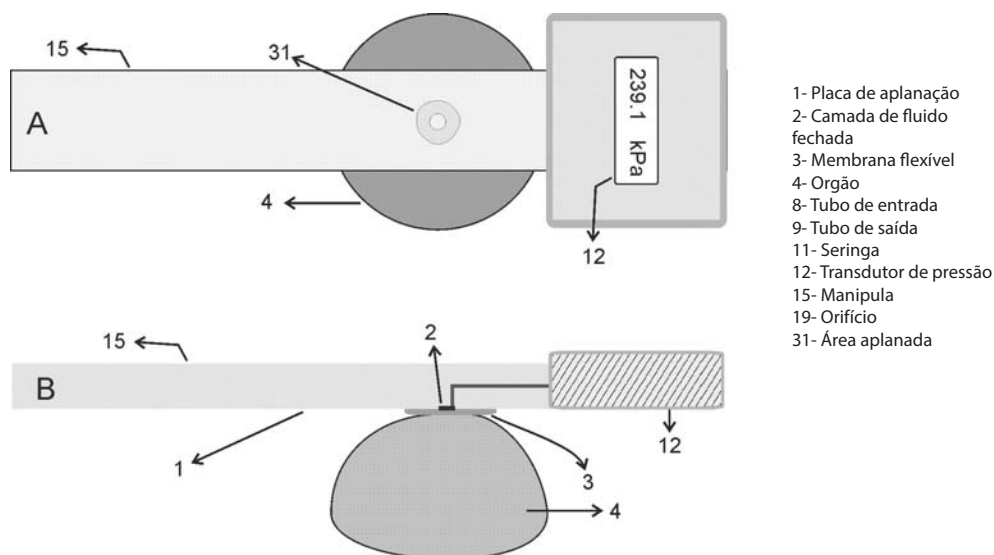


Figura 6. Esquema de um Turgometer manual para medir pressão de turgescência de órgãos da planta (4) pelo método da manometria a volume constante. A) Vista de cima; B) Vista em corte longitudinal.

A tecnologia Turgometer Sensor, por outro lado, refere-se aos diferentes sistemas para medir a pressão de turgescência de células em órgãos vegetais como caules, raízes e frutas. A tecnologia possui aplicações no campo, em laboratório e em casa de vegetação. O sistema (CALBO et al., 2011) foi desenvolvido para medições e controles com instrumentos portáteis e estacionários, que podem funcionar no modo aberto, no modo fechado (com transdutor de pressão) e no modo força. Em instrumentos portáteis, úteis em aplicações de pós-colheita e ecofisiologia, a medição ocorre enquanto o instrumento está apertado contra a superfície dos órgãos da planta, de modo a manter uma área aplainada que inclua um diminuto sensor de pressão de turgescência celular, que pode ser um sistema de medir força ou de medir pressão.

Nos instrumentos estacionários, para aplicações em ecofisiologia e manejo de irrigação, a medição ocorre enquanto o sensor estacionário de turgescência permanece fixado à planta, sob aperto contínuo entre as células da planta. Por conseguinte, a leitura deste sensor miniatura, incluído na área de aplainamento, é feita a qualquer momento. Estes sensores estacionários, de inserção ou de fixação lateral, são adequados à aquisição continuada de dados.

Utilizando-se sensores operados no modo aberto, pode-se controlar automaticamente a irrigação, com o emprego de pequenos sensores estacionários de pressão de turgescência. Estes sensores que operam no modo aberto são de construção simples e de baixo custo. Nesta automação, o fluxo de água para irrigação localizada de cada planta é liberado sempre que há uma redução do estado de hidratação abaixo de um valor especificado de pressão de turgescência celular.

A tecnologia Turgometer Sensor foi recentemente licenciada em 2013 para a empresa Hidrosense Comércio de Sistemas para Irrigação Ltda, que deverá desenvolver produtos com esta tecnologia e também com tecnologia Wiltmeter® para aplicações em manejo de irrigação, ecofisiologia e pós-colheita.

6. Perspectivas futuras

As pesquisas sobre a fisiologia do estado da água na planta deverão contemplar o desenvolvimento de conhecimentos e de alternativas instrumentais novas, que possibilitem alternativas acessíveis aos agricultores, seja através de métodos para manejo e controle de irrigação baseado na resposta das plantas, seja através de métodos para a conservação da qualidade dos produtos após a colheita, em termos de frescor e de firmeza ao tato (pressão de turgescência celular).

Correntemente há uma expectativa otimista de que nos próximos anos diferentes modelos de instrumentos como o Wiltmeter®, para a

medição da pressão de turgência celular de folhas e o Turgometer para medir a pressão de turgescência celular de frutas, hortaliças e outros produtos, estejam disponíveis para que os pesquisadores e os agricultores solucionem algumas das variadas demandas em manejo da irrigação, ecologia e em pós-colheita.

Em médio prazo, espera-se que as pesquisas correntes avancem e possibilitem a medição da tensão da água nas paredes celulares das plantas, de maneira simples e contínua. Estes avanços, talvez se originem de promissores empregos da tecnologia Sensor de Diedro (CALBO, 2011), que é detalhada no capítulo sobre sensores para solos. Estes futuros tensiômetros de planta possibilitarão aplicações técnicas em ecofisiologia e em pós-colheita sem as limitações anteriormente relatadas para as sondas de pressão (HÜSKEN et al., 1978; WEI et al., 1999), ou para as dúvidas correntes em relação a interpretações dos resultados obtidos com câmara de pressão de Scholander (BALLING; ZIMMERMANN, 1990; MILBURN, 1996), que também não possibilita leituras continuadas e não destrutivas.

Referências

- ALVIM, P. T. A new dendrometer for monitoring cambium activity and changes in the internal water status of plants. **Turrialba**, [S. l.], v. 25, p. 445-447, 1975.
- AMARANTE, C. V. T.; MEGGUER, C. A. Qualidade pós-colheita de frutos de butiá em função do estágio de maturação na colheita e do manejo da temperatura. **Ciência Rural**, [S. l.], v. 38, p. 46-53, 2008 .
- ANDRADE JUNIOR, V. C.; MALUF, W. R.; FARIA, M. V.; BENITES, F. R. G.; SANTOS JUNIOR, A. M. Produção e qualidade de frutos de tomateiros portadores de alelos mutantes de amadurecimento e coloração. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [S. l.], v. 40, n. 6, p. 555-561, 2005.
- BALLING, A.; ZIMMERMANN, U. Comparative measurements of the xylem pressure of Nicotiana plants by means of the pressure bomb and pressure probe. **Planta**, [S. l.], v. 182, p. 325-338, 1990.
- BERNSTEIN, Z.; LUSTIG, I. A new method of firmness measurement on grape berries and other juicy fruits. **Vitis**, [S. l.], v. 20, p. 15-21, 1981.
- BERNSTEIN, Z.; LUSTIG, I. Hydrostatic methods of measurement of firmness and turgor pressure of grape berries (*Vitis vinifera* L.). **Scientia Horticulturae**, [S. l.], v. 25, p. 129-136, 1985.
- BERTUCCI-NETO, V.; PESSOA, J. D. C.; CALBO, A. G.; CRUVINEL, P. E. **Modelagem e automação de uma sonda termoelástica para medidas de parâmetros relativos a fisiologia vegetal**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2006. 27 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 14).

BERTUCCI-NETO, V. **Modelagem e automação em nova técnica de medida para relações de água e planta**. 2005. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Departamento de Engenharia Elétrica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

BERTUCCI-NETO, V.; CRUVINEL, P. E. **Reconstrução de sinal de medida em sistema de medida de pressão em células vegetais**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. 14 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, 38).

BOYER, J. S. Leaf water potentials measured with a pressure chamber. **Plant Physiology**, [S. I.], v. 42, p. 133-137, 1967.

BRIXNER, G. F.; PINTO, M. A. B.; TIMM, L. C.; REISSER JUNIOR, C; LOPES, F. S. Respostas fisiológicas da mamoneira a diferentes tensões de água no solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROMETEOROLOGIA, 17., 2011. Guarapari. [S. l.: s. n], 2011. 5 p.

CÁ, J. A.; MALUF, W. R.; GOMES, L. A. A.; NASCIMENTO, I. R.; FARIA, M. V.; LICURSI, V.; MORETTO, P. Híbridos de tomateiro longa-vida com frutos de maior intensidade de coloração. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [S. I.], v. 41, p. 1377-1384, 2006.

CALBO, A. G. Desenvolvimento de um equipamento para medir turgor em folhas e outros órgãos (Turgômetro). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FISILOGIA VEGETAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE FISILOGIA VEGETAL, 3., 1991, Viçosa. [S. l.: s. n], 1991. p. 13.

CALBO, A. G. Influência da desidratação na recuperação da firmeza e na brotação em cenoura. **Bragantia**, [S.I.], v. 59, p. 7-10, 2000.

CALBO, A. G. **Sensor diédrico para avaliar tensão, potencial e atividade de líquidos**. Patente WO 2011/079367, 2011.

CALBO, A. G.; CALBO, M. E. R. Medição e importância do potencial de parede. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, [S. I.], v. 1, n. 1, p. 41-45, 1989.

CALBO, A. G.; FERREIRA, M. D. Evaluation of hydration indexes in kale leaves. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, [S. I.], v. 23, p. 141-149, 2011.

CALBO, A. G.; FERREIRA, M. D.; PESSOA, J. D. C. A leaf lamina compression method for estimating turgor pressure. **HortScience**, [S. I.],v. 45, n. 3, p. 418-423, 2010.

CALBO, A. G.; NERY, A. A. Medida de firmeza em hortaliças pela técnica de aplanção. **Horticultura Brasileira**, [S. I.], v. 12, n. 1, p. 4-18, 1995.

CALBO, A. G.; NERY, A. A. Compression induced intercellular shaping for some geometric cellular lattices. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, [S. I.], v. 44, n. 1, p. 41-48, 2001.

CALBO, A. G.; NERY, A. A.; HERRMANN, P. S. P. Intercellular deformation in compressed organs. **Annals of Botany**, [S. I.], v. 76, p. 365-370, 1995.

CALBO, A. G.; PESSOA, J. D. C. A plant growth re-analysis. An extension of Lockhart's equation to multicellular plants. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, [S. I.], v. 6, p. 3-89, 1994.

CALBO, A. G.; PESSOA, J. D. C. Thermoelastic pressure probe to test the cohesion theory. Liquid expandability, compressibility and pressure measurements. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 129-136, 1999.

CALBO, A. G.; PESSOA, J. D. C. **Sistema de aplanção para avaliar a firmeza dependente da pressão celular em folhas e segmentos de face plana de órgãos macios**. Patente de invenção BR0705830-6. 16 jul. 2007.

CALBO, A. G.; PESSOA, J. D. C.; FERREIRA, M. D. **Sistema para medir pressão de turgescência celular e para automatizar a irrigação**. 22 dez. 2011.

CALBO, A. G.; SILVA, W. L. C. **Sistema Irrigas para manejo de irrigação: fundamentos, aplicações e desenvolvimentos**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2005. 186 p.

CALBO, A. G.; SILVA, W. L. C. Gaseous irrigation control system: description and physical tests for performance assessment. **Bragantia**, [S. l.], v. 65, p. 501-510, 2006.

CANNY, J. C. A new theory for the ascent of sap – cohesion supported tissue pressure. **Annals of Botany**, [S. l.], v. 75, p. 343-357, 1995.

DREHMER, A. M. F.; AMARANTE, C. V. Conservação pós-colheita de frutos de araçá-vermelho em função do estágio de maturação e temperatura de armazenamento. **Revista Brasileira de Fruticultura**, [S. l.], v. 30, p. 322-326, 2008.

DUTRA, A. D.; SAMPAIO, A. H. R.; GUIMARÃES, M. J. M.; SILVA, R. O.; CALBO, A. G.; COELHO FILHO, M. A. Relação entre conteúdo relativo de água e potencial de turgor obtido com wiltmeter em folhas de mamoeiro. In: SIMPÓSIO DO PAPAYA BRASILEIRO, 5., 2011, Porto Seguro. **Anais...** Porto Seguro: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2011. 1 CD-ROM. PDF. T37.

FERREIRA, M. D.; CALBO, A. G. **Wiltmeter®** - aplicações e usos. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2010. 20 p. (Embrapa Instrumentação. Documentos, 53).

HÜSKEN, D.; STEUDLE, E.; ZIMMERMANN, U. Pressure probe technique for measuring water relations of cells in higher plants. **Plant Physiology**, [S. l.], v. 61, p. 158-163, 1978.

JACOMINO, A. P.; KLUGE, R. A.; BRACKMANN, A.; CASTRO, P. R. C. Amadurecimento e senescência de mamão com 1-metilciclopropeno. **Scientia Agricola**, [S. l.], v. 59, p. 303-308, 2002.

KLUGE, R. A.; ANTONININ, A. C. C.; ROBLES, W. G. R.; TESSARIOLI NETO, J.; JACOMINO, A. P.; SCARPE FILHO, J. A. Avaliação de cultivares de berinjela em armazenamento refrigerado. **Scientia Agricola**, [S. l.], v. 56, n. 4, p. 1045-1050, 1999.

LEVITT, J. Recovery of turgor by wilted, excised cabbage leaves in the absence of water uptake. **Plant Physiology**, [S. l.], v. 82, n. 1, p. 147-153, 1986.

LOCKHART, J. A. An analysis of irreversible plant cell elongation. **Journal of Theoretical Biology**, [S. l.], v. 8, p. 264-275, 1965.

LUENGO, R. F. A. **Dimensionamento de embalagens para comercialização de hortaliças e frutas no Brasil**. 2005. 75 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

LUENGO, R. F. A.; CALBO, A. G.; JACOMINO, A. P.; PESSOA, J. D. C. Avaliação da compressão em hortaliças e frutas e seu emprego na determinação do limite físico da altura da embalagem de comercialização. **Horticultura Brasileira**, [S. l.], Brasília, v. 21, n. 4, p. 704-707, 2003.

MATTIUZ, B.; DURIGAN, J. F. Efeito de injúrias mecânicas na firmeza e coloração de goiabas das cultivares Paluma e Pedro Sato. **Revista Brasileira de Fruticultura**, [S. l.], v. 23, p. 277-281, 2001.

MILBURN, J. A. Sap ascent in vascular plants: challengers to the cohesion theory ignore significance of immature xylem and the recycling of Munch water source. **Annals of Botany**, [S. l.], v. 78, n. 4, p. 399-407, 1996.

MORETTI, C. L.; SARGENT, S. A.; BALABAN, M.; PUSCHMANN, R. Nariz eletrônico: tecnologia não destrutiva para a detecção de desordem fisiológica causada por impacto em frutos de tomate. **Horticultura Brasileira**, [S. l.], Brasília, v. 18, p. 20-23, 2000.

PEREIRA, A. V. **Deformações em frutos de tomateiro sob compressão**. 1996. 37 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília, 1996.

PEREIRA, A. V.; CALBO, A. G. Elastic stresses and plastic deformations in 'Santa Clara' tomato fruits caused by package dependent compression. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [S. l.], v. 35, n. 12, p. 2429-2436, 2000.

PESSOA, J. D. C., CALBO, A. G., CRUVINEL, P. E. **Equipamento para medida de turgescência celular e sucção de órgãos vegetais**. Patente, BR 9906212-7, 1999.

PESSOA, J. D. C.; CALBO, A. G. Metodologia para medir tensão de água em raízes de cenoura. **Engenharia Agrícola**, [S. l.], v. 21, p. 2010-217, 2001.

PESSOA, J. D. C.; CALBO, A. G. Apoplasm hydrostatic pressure on growth of cylindrical cells. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 17-24, 2004a.

PESSOA, J. D.; CALBO, A. G. Pressure measurement using thermal properties of materials. **Review of scientific instruments**, [S. l.], v. 75, n. 6, p. 2213-2215, 2004b.

RICHARDS, L. A. Soil moisture tensiometer materials and construction. **Soil Science**, [S. l.], v. 53, p. 241-248, 1942.

SAMPAIO, A. H. R.; ELVIS, T.; DIAS, I. M.; MOREIRA, F. E. Potencial de turgescência foliar de maracujazeiro estimado com o uso do Wiltmeter®. In: SIMPÓSIO DE PRODUTIVIDADE EM PESQUISA E ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFPI - ENCIPRO, 5., 2013, Teresina, PI. [S. l.: s. n], 2013. 6 p.

SANTELLI, P.; CALBO, M. E. R.; CALBO, A. G. Fisiologia pós-colheita de frutos da palmeira *Mauritia vinifera* Mart. (Arecaceae). **Acta botanica brasílica**, [S. l.], v. 23, p. 697-702, 2009.

SCHOLANDER, P. F.; HAMMEL, H. T.; HEMMINGSEN, E. A.; BRADSTREET, E. D. Hydrostatic pressure and osmotic potential of mangrove and some other plants. **Proceedings of the National Academy of Science**, USA, v. 52, p. 112-119, 1964.

SCHOLANDER, P. F.; BRADSTREET, E. D.; HAMMEL, H. T.; HEMMINGSEN, E. A. Sap pressure in vascular plants. **Science**, [S. l.], v. 148, p. 339-346, 1965.

SILVA, M. R. **Caracterização física e anatômica de folhas de acessos de bananeira com diferentes ploidias**. 2012. 59 f. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas, Bahia, 2012.

SPRICIGO, P. C.; FERREIRA, M. D.; CALBO, A. G. Turgescência de crisântemos após a colheita utilizando o equipamento Wiltmeter®. **Ciência Rural**, [S. l.], v. 42, p. 255-260, 2012.

STEFANELLO, S.; SCHUELTER, A. R.; SCAPIM, C. A.; FINGER, F. L.; PEREIRA, G. M.; BONATO, C. M.; ROCHA, A. C. S.; SILVA, J. M. Amadurecimento de frutos de cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal) tratados com Etefon. **Acta Amazonica**, [S. l.], v. 40, p. 424-434, 2010.

WEI, C.; STEUDLE, E.; TYREE, M. T. Water ascent in plants: do ongoing controversies have a sound basis. **Trends in Plant Science**, [S. l.], v. 4, p. 372-375, 1999.

Capítulo 10

Instrumentação na pós-colheita de frutas e hortaliças

Marcos David Ferreira

1. Introdução

Na década de 1970, o Brasil passou de importador de alimentos para exportador e, entre os produtos importantes na dieta alimentar e para a economia, destacam-se as frutas e hortaliças. A produção em 2012 de frutas foi de 41 milhões de toneladas e a de hortaliças 19 milhões de toneladas (IBGE, 2013). Destacam-se neste cenário alguns casos interessantes na fruticultura, como, por exemplo, a maçã: o país era anteriormente importador e hoje exportador desta fruta. A produção brasileira em 2012 foi de 1,3 milhões de toneladas de maçã, classificando o país como o nono produtor mundial. Em 2012, o volume exportado de maçãs frescas foi de 72,3 mil toneladas, 24% superior ao registrado em 2001. Este valor tem apresentado variações, sendo que já chegou em anos anteriores a quantidades superiores ao de 2012 (BRASIL, 2013). A citricultura é outro importante exemplo, sendo hoje o Brasil, principal exportador do suco do mundo, com produção de 19 milhões de toneladas, 80% no estado de São Paulo, sendo este o principal produtor e exportador (AGRIANUAL, 2014).

Para a horticultura, destaque para a produção de cenoura, anteriormente restrita a somente uma época, e hoje praticamente disponível todo ano, em especial devido a novas cultivares, adaptadas ao cultivo de verão (VILELA; BORGES, 2008). Outros exemplos, são as brassicas, couve-flor, brócolis etc (MAY et al., 2007), que também tiveram cultivares adaptados ao verão, e hoje praticamente são produzidas o ano todo, como também as folhosas (a alface, por exemplo). Estes avanços, considerando-se tanto o mercado interno como o externo, foram conseguidos devido a novas cultivares, aplicação de tecnologias de cultivo e pós-colheita, manejo de doenças e pragas, e

uma série de tratos culturais, que possibilitaram o cultivo de frutas e hortaliças em todo o país, e praticamente o fornecimento durante todo o ano. Lembrando que esta expansão ocorreu tanto para frutas e hortaliças exóticas como para nativas, sendo o exemplo mais citado o açaí. Desta forma, grandes avanços foram realizados na produção e também na colheita e pós-colheita ("pós-porteira"). A instrumentação está presente na colheita, por meio de diversos equipamentos e máquinas que possam auxiliar nesta etapa e após esta, por meio dos equipamentos de beneficiamento e classificação, na tecnologia empregada na, transporte, até chegar ao consumidor.

Todavia, grandes desafios precisam ser superados. Estimativas indicam que as perdas na cadeia de frutas e hortaliças, tanto em países desenvolvidos, como não desenvolvidos, podem chegar, em muitos casos, a até 40% (GUSTAVSSON et al., 2011). Número extremamente alto, considerando que estas perdas não são somente do produto *per se*, mas também se relacionam aos gastos de energia, mão de obra, recursos naturais etc, os quais estão presentes em toda a cadeia produtiva, desde o plantio até chegar ao consumidor e/ou mesmo na indústria. Nos países não desenvolvidos, as maiores perdas ocorrem da colheita até o produto chegar ao consumidor. Por sua vez, nos países em desenvolvimento estas ocorrem principalmente no nível do consumidor, sendo considerado desperdício. As duas situações são críticas, e a solução sempre está de certa forma relacionada à conscientização e treinamento dos envolvidos. A aplicação da instrumentação na colheita e pós-colheita pode auxiliar bastante na melhoria desta situação nas condições brasileiras. A seguir, um breve cenário, relacionado à colheita e pós-colheita no Brasil – avanços e desafios, nos quais a instrumentação pode contribuir.

Frutas e hortaliças possuem características e fisiologias diferentes, com taxas de metabolismo e sensibilidade ao manuseio e alterações de temperatura muito distintas (CHITARRA; CHITARRA, 2005; WILLS et al., 2004). No entanto, três pontos principais podem ser apontados como fundamentais em relação à manutenção da qualidade e aos causadores de perdas nas condições brasileiras, os quais, dependendo do produto, o fator de importância e sensibilidade altera. Diversos estudos indicam que quanto maior a (1) incidência de danos físicos, maior a taxa metabólica e respiratória (KADER, 2002; WILLS et al., 2004; OPARA; PATHARE, 2014), o que influencia a manutenção da qualidade (BASSETO et al., 2006; FERREIRA et al., 2009; VALENTINI et al., 2009). Basicamente, são três tipos de forças responsáveis pela incidência de danos físicos: impactos, compressão e vibração (VERGANO et al., 1991; CHITARRA; CHITARRA, 2005). Impactos podem ocorrer na queda de frutos durante a colheita, beneficiamento e também no manuseio no atacado e varejo.

A compressão, em geral, está ligada às forças que ocorrem derivadas da pressão de frutos contra a embalagem, ou da pressão da mão do colhedor ou do consumidor no fruto. A vibração se relaciona aos impactos repetitivos de baixa intensidade, comumente encontrados no transporte. Frutas e hortaliças, dependendo da fisiologia, possuem respostas diferentes a estes tipos de forças. Algumas são mais sensíveis ao impacto, outras à compressão. De qualquer forma, danos mecânicos são extremamente prejudiciais à manutenção da conservação, e além das perdas pelo aumento da taxa metabólica e respiratória, existem aquelas associadas ao aparecimento de podridões. Alterações na (2) temperatura influenciam o aumento da taxa metabólica e respiratória, influenciando na conservação pós-colheita. Esta relação tem demonstração matemática, com a aplicação do quociente Q_{10} , na qual a taxa de reações químicas praticamente dobra a cada 10 °C de aumento na temperatura. Abaixando a temperatura, ocorre uma diminuição na taxa de deterioração, tanto para frutos climatéricos como não climatéricos. Todavia, cada fruta/hortaliça possui um limiar no qual sofre menor interferência de possíveis danos por frio, o qual também está relacionado ao estágio de maturidade (THOMPSON, 2003; WILLS et al., 2004; SALTVEIT, 2005)

Outro fator importante refere-se (3) à perda de água (KADER, 2002; WILLS et al., 2004). Um número expressivo de fatores internos e externos ao produto influencia a perda de água. Produtos com superfícies planares, como as folhosas (por exemplo, alface, couve) possuem uma tendência maior de perda de água do que aqueles que possuem uma maior proteção externa, como a casca de uma fruta. A incidência de injúrias influencia o aumento da perda de água, pelo fato de o dano mecânico acelerar esta perda, pela própria desorganização com exposição dos tecidos. Por sua vez, o ambiente possui grande importância no incremento ou não da perda de água. Produtos armazenados na mesma temperatura, mas com variações da umidade do ambiente, irão apresentar conservação e perda de massa diferenciados, sendo que aqueles mantidos em maior umidade, tendem a se conservar por maior período. Todavia, para alguns produtos, a alta umidade pode favorecer o crescimento de microrganismos patogênicos. Tecnologias para diminuição da perda de água, ou mesmo para evitar esta durante a cadeia, são fundamentais para a manutenção da qualidade dos hortifrúteis.

Desta forma, a seguir serão apresentadas tecnologias que podem, de uma forma ou outra, melhorar a conservação do produto pós-colheita e em consequência reduzir as perdas pós-colheita. Estas tecnologias visam à melhoria e ao incremento do atual sistema de colheita, beneficiamento e comercialização. As técnicas referentes à fisiologia da perda de água nas plantas, é abordada brilhantemente em outro capítulo, com detalhamentos de desenvolvimento e aplicação pelo Dr. Adonai Calbo.

2. Manuseio – colheita e pós-colheita

A incidência de danos mecânicos inicia-se na colheita; para tanto, além do treinamento dos colhedores, a utilização de máquinas ou plataformas de colheita podem proporcionar maior eficiência ao sistema e também condições mais adequadas ao colhedor (FERREIRA; MAGALHÃES, 2008). Frutas e hortaliças destinadas à indústria são em geral colhidas por meio de maquinários, sendo que o processamento é normalmente imediato, e a aparência externa não é tão considerada. Por sua vez, para o mercado in natura, no qual a aparência é fundamental, a colheita ainda é realizada manualmente muitas vezes. Plataformas móveis de auxílio à colheita são alternativas importantes para a colheita manual (BRAUNBECK, 2008), pois podem proporcionar redução no manuseio e também melhores condições para o colhedor (FERREIRA; MAGALHÃES, 2008). A Embrapa Instrumentação possui linha de pesquisa nesta área, e em 2013 finalizou, juntamente com parceiros, uma plataforma móvel de colheita – laboratório móvel (LM) – o qual possui chassi retrátil, com a efetuação dos testes para avaliação de rendimento de colheita e ergonomia, em campos de produção de laranjas, situados no interior de São Paulo. Este equipamento foi planejado atendendo à necessidade de flexibilização de uso de equipamentos em propriedades agrícolas, tanto na aplicação na propriedade, como em outras culturas, tais como o tomate de mesa e a maçã, o que aumenta a possibilidade de utilização da tecnologia desenvolvida.

O laboratório móvel (LM) compreende um veículo agrícola no formato de uma plataforma móvel de 3 m de largura, 2 m de comprimento e 3,6 m de altura (Figura 1), que permite à máquina operar em vãos ou entrelinhas entre 2 metros (regulagens de bitola completamente retraídas) e 3 metros (regulagens de bitola completamente abertas), com possibilidade de variação entre as medidas de 20 em 20 centímetros. O LM possui sistemas de transmissão e direção, controlados diretamente por um operador, que permitem a realização de manobras em pequenos espaços e giro sobre seu próprio eixo, e também um sistema de tração nas quatro rodas, acionados através de um módulo de fornecimento de energia elétrica, localizado na região central da máquina. Este módulo consiste de um motogerador a diesel (35 HP, *horse power*) para fornecimento de energia (220V em sistema trifásico) para todos os acionamentos da máquina. Este módulo pode ser uma parte separável da máquina, pela simples desmontagem de 4 parafusos, o que facilita a manutenção e possibilita seu uso como motogerador ou outra fonte

de energia mecânica na fazenda ou em oficinas nos períodos em que a colheita não acontece. Os assoalhos superiores da máquina permitem regulagens de seu posicionamento transversal e, assim, a adaptação a culturas perenes como citros e maçã, áreas em que se encontra uma ampla variedade de largura das ruas. O controle de regulagem destes assoalhos é feito através de pistões hidráulicos, de fácil acionamento pelo operador, o que permite uma rápida regulagem, mesmo com o veículo em movimento, pois nas culturas citadas existem variações de largura em uma mesma rua. Outra vantagem da retratibilidade do chassi refere-se ao transporte, situação em que este equipamento pode ser transportado em um caminhão comum. O LM conta com acessórios como escadas de acesso frontal e traseira, e ainda uma plataforma na parte traseira para a disposição das caixas plásticas de frutos durante o processo de colheita (Figura 2).

Foto: Pedro Campaner Hernández.



Figura 1. Parte frontal da máquina com motogerador na parte central e gôndola lateral.



Figura 2. Destaque para a escada de acesso traseira e o local para armazenamento das caixas de colheita.

2.1 Funcionamento do equipamento

O sistema elétrico e hidráulico, apesar de possuírem ações independentes, em situação de movimentação do equipamento é necessário que ambos estejam acionados, pois o sistema hidráulico possui válvulas de acionamento elétrico. Desta forma, para que este veículo possa operar em terrenos com declividades superiores às atualmente praticadas por equipamentos semelhantes com direção e tração somente em duas rodas, foi utilizado um sistema de tração e direção nas quatro rodas com o uso de motores de indução trifásicos (MIT) acionados por meio de inversores de frequência e pistões hidráulicos para esterçar as quatro rodas. Sistema híbrido no qual o motor a combustão interna ativa um gerador. Este gerador pode carregar as baterias ou alimentar o motor elétrico que impulsiona a transmissão, ou seja, o motor a gasolina nunca movimenta diretamente o veículo, proporcionando eficiência energética da plataforma. Enquanto máquinas agrícolas convencionais deste porte (um pulverizador agrícola, por exemplo) precisam de cerca de 150 HP para movimentar-se, com a eliminação das perdas mecânicas que existiriam caso houvesse sido escolhido um sistema de transmissão tradicional, desta forma, foi possível movimentar o LM com um motor a combustão interna de apenas 35 HP. A potência nas quatro rodas soma 20 HP, ou seja, 4 motores de 5 HP, um em cada roda. Todo o sistema de tração elétrico do LM

é supervisionado e controlado por meio de um controlador lógico programável (CLP), que atende às necessidades de operação do equipamento.

3. Danos físicos na pós-colheita

Conforme mencionado, uma das grandes causas de perda pós-colheita refere-se à incidência de danos físicos, que iniciam muitas vezes em campo e vão aumentando ao longo da cadeia de produção até chegar ao consumidor. Mensurar esta incidência de danos físicos não é tarefa fácil, pois existem diversas variáveis que devem ser consideradas, como a magnitude e o tipo de força aplicada.

Bollen (2006) indica primordialmente dois métodos para a mensuração da incidência de danos físicos: por meio de amostragem do produto danificado e por instrumentação. O primeiro pode tomar muito tempo e a precisão varia de acordo com o produto utilizado, época do ano etc. Por sua vez, o segundo pode mensurar as forças que são aplicadas em determinado sistema, seja na colheita ou pós-colheita, e prever os danos ocorridos.

Opara e Pathare (2014) descrevem diversas metodologias para simulação e mensuração de danos físicos e magnitude por meio de instrumentos, sendo que esferas instrumentadas têm sido um dos equipamentos mais utilizados para medições de impactos na pós-colheita de frutas. Esferas instrumentadas, também conhecidas como pseudofrutos, tentam simular um fruto, tanto em tamanho como forma, e consistem basicamente de um *data logger*, e são utilizadas principalmente para mensurações de impactos em linhas de beneficiamento para hortifrútiis. Existem diversos tipos de equipamentos, sendo que a esfera instrumentada de maior tempo em uso é aquela desenvolvida pela Michigan State University e produzida pela empresa Techmark Inc., Lansing, EUA. Inúmeros trabalhos têm sido publicados para várias culturas, algumas a seguir descritas: abacate, mamão e abacaxi (TIM; BROWN, 1991); cebola (TIM et al., 1991); batatas (FERREIRA; NETTO, 2007); caqui (VALENTINI et al., 2009); citros (FISCHER et al., 2009; FERREIRA et al., 2006; MILLER; WAGNER, 1991); maçãs (ANTONIOLLI et al., 2009; GUYER et al., 1991; SOBER et al., 1990); pêssegos (BASSETO et al., 2006); tomates (FERREIRA et al., 2009; MAGALHÃES et al., 2007; FERREIRA et al., 2005, SARGENT et al., 1992).

Atualmente existem várias outras esferas instrumentadas em uso para mensurações de impactos (PRAEGER et al., 2013; YU et al., 2011; CANNEYT et al., 2003) e compressões (MULLER et al., 2009). Em projeto em parceria com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e a Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) foi desenvolvida a esfera instrumentada, com a finalidade de monitoramento e da mensuração de magnitudes de impacto, descrita em Roa et al. (2013). Este equipamento –esfera instrumentada – funciona com transmissão sem fio, utilizando-se um software de interface

gráfica, em tempo real de análise (TRA). Para este sistema é possível adquirir, processar e visualizar os três eixos de aceleração por meio da internet sem fio, permitindo a identificação em medidas de baixo, médio e alto impacto, em tempo real na avaliação em linhas de beneficiamento e classificação de frutas e hortaliças. Adicionalmente, com o software de análise de processamento é possível a sincronização de vídeo, para a determinação da exata posição e tipo do evento (queda em superfície ou fruto). Gráficos são realizados nos três eixos para a magnitude de aceleração e velocidade, como para calcular o número de impactos – máximo, mínimo e média de impactos (Figura 3). A esfera encapsulada, que utiliza um elastômero transparente de poliuretano, possui diâmetro final aproximado de 63 mm, 160 gramas, e densidade 1,1. Este equipamento proporciona a redução do tempo dos testes com avaliação em tempo real, e permite ao usuário realizar ajustes e intervenções nos sistemas avaliados.



Figura 3. Esfera instrumentada – fruta eletrônica – desenvolvida em parceria entre a Embrapa Instrumentação e a Unicamp.

4. Comentários finais

Neste texto são apresentadas algumas alternativas e tecnologias possíveis de aplicação na colheita e pós-colheita de frutas e hortaliças, visando principalmente à melhoria da eficácia do atual sistema, que passa constantemente por mudanças, seja de caráter interno ou externo, econômicas, climáticas etc. Neste cenário a aplicação da instrumentação é de extrema importância para minimizar as perdas e para o incremento da eficiência, com ganhos para todos os setores envolvidos.

Referências

- AGRIANUAL. São Paulo: Informa Economics/FNP, 2014. 480 p.
- ANTONIOLLI, L. R.; FIALHO, F. B.; FERREIRA, M. D.; SCHAKER, P. D. C.; HENDGES, M. V.; LERIN, J.; MORO, L. Evaluation of potential mechanical damage in apple packing lines in the main producing regions of Brazil. In: FRUIT, NUT AND VEGETABLE PRODUCTION ENGINEERING SYMPOSIUM 8., 2009, CONCEPCIÓN. **Proceedings...** Chillán: Propag INIA'S National Precision Agriculture Program, 2009. p. 704-711.
- BASSETO, E.; AMORIM, L.; MARTINS, M. C.; GUTIERREZ, A. S. D.; LOURENÇO, S. A.; FERREIRA, M. D. Assessment of diseases and injuries of peaches during different phases of postharvest. **Acta Horticulturae**, Leuven, Bélgica, v. 713, p. 397-400, 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretária de Política Agrícola. **Maçã**. Brasília, 2013. v. 54.
- BRAUNBECK, O. A. Unidades móveis de colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças. In: FERREIRA, M. D. **Colheita e Beneficiamento de Frutas e Hortaliças**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2008. p. 23-45.
- BOLLEN, A. F. Technological innovations in sensors for assessment of postharvest mechanical handling systems. **Int. J. Postharvest Technology and Innovation**, [S.l.], v. 1, n. 1, p. 16-31, 2006.
- CANNEYT, T.; TIJSKENS, E.; RAMON, H.; VERSCHOORE, R.; SONCK, B. Characterisation of a potato-shaped instrumented device. **Biosyst. Eng.** [S.l.], v. 86, n. 3, p. 275-285, 2003.
- CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. rev. e ampl. Lavras: UFLA, 2005. 785 p.
- FERREIRA, M. D.; MAGALHÃES, P. S. G. Colheita. In: FERREIRA, M. D. **Colheita e Beneficiamento de Frutas e Hortaliças**. Embrapa Instrumentação: São Carlos, SP, 2008. p.15-22.
- FERREIRA, M. D.; CAMARGO, G. G. T.; ANDREUCCETTI, C.; MORETTI, C. L. Determinação em tempo real da magnitude de danos físicos por impacto em linhas de beneficiamento e em condições de laboratório e seus efeitos na qualidade de tomate. **Engenharia Agrícola (Impresso)**, [S.l.], p. 630-641, 2009.
- FERREIRA, M. D.; NETTO, L. H. Avaliação de processos nas linhas de beneficiamento e classificação de batatas. **Horticultura Brasileira**^{JCR}, [S.l.], v. 25, n. 2, p. 279-285, 2007.
- FERREIRA, M. D.; SILVA, M. C.; CAMARGO, G. G. T.; AMORIM, L.; FISCHER, I. H. Pontos críticos de impacto em linhas de beneficiamento utilizadas para citros no estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, SP, v. 28, n. 3, p. 523-525, 2006.
- FERREIRA, M. D.; FERRAZ, A. C. O.; FRANCO, A. T. O. Tomato packing lines studies with an instrumented sphere in Brazil. **Acta Horticulturae**, Leuven, Bélgica, v. 3, p. 1753-1755, 2005.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

FERREIRA, M. D.; SARGENT, S. A.; BRECHT, J K; CHANDLER, C K. Strawberry Bruising Sensitivity Depends on the Type of Force Applied, Cooling Method, and Pulp Temperature. **HortScience**, [S.I.], v. 44, n. 7, p. 1953-1956, 2009.

FISCHER, I. H.; FERREIRA, M. D.; SPÓSITO, M. B.; AMORIM, L. Citrus postharvest diseases and injuries related to impact on packing lines. **Scientia Agricola**, v. 66, n. 2, p. 210-217, 2009.

GUSTAVSSON, J.; CEDERBERG, C.; SONESSON, U.; VAN OTTERDIJK, R.; MEYBECK, A. Global Food Losses and Food Waste Section (Study conducted for the International Congress "Save Food!" at Interpack 2011, Düsseldorf: FAO, 2011. 29 p.

GUYER, D. E; SCHULTE N. L; TIMM, E.J ; BROWN, G. K. Minimize apple bruising in the packing line. **Tree Fruit Post Harvest Journal**, [S.I.], v. 2, p. 14-20, 1991.

IBGE. **Produção Agrícola 2012**. 2013. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 06 fev. 2015.

KADER, A. A. Postharvest Biology and Technology: An overview. In: KADER, A. A. **Postharvest Technology of Horticultural Crops**. 3. ed. Oakland: University of California, 2002. p. 39-48.

MAGALHÃES, A. M.; FERREIRA, M. D.; BRAUNBECK, O. A.; ESTEVOM, M. V. R. Superfícies protetoras na diminuição de danos mecânicos em tomate de mesa. **Ciência Rural**, Santa Maria, RS, v. 37, n. 3, p. 878-881, 2007.

MAY, A.; TIVELL, S. W.; VARGAS, P. F.; SAMRA, A. G.; SARCONI, L. V.; PINHEIRO, M. Q. **A cultura da couve-flor**. Campinas: Instituto Agronômico, 2007. 36 p. (Série Tecnologia APTA. Boletim Técnico IAC, 200).

MULLER, I.; DE BRITO, R. M.; PEREIRA, C. E.; BENDER, R. J. Wireless instrumented sphere for three-dimensional force sensing. SAS 2009-IEEE Sensors Application Symposium. **Proceedings, IEEE Instrumentat & Measurement Soc**, IEEE, [S.I.], p. 153-157, 2009.

MILLER, W. M.; WAGNER, C. Florida citrus packing line studies with an instrumented sphere. **Applied Engineering in Agriculture**, [S.I.], v. 7, p. 577-581, 1991.

OPARA, U. L. PATHARE, P.B. Bruise damage measurement and analysis of fresh horticultural produce - A review. **Postharvest Biology and Technology**, [S.I.], v. 91, p. 9-24, 2014.

PRAEGER, U.; SURDILOVIC, J.; TRUPPEL, I.; HEROLD, B.; GEYER, M. Comparison of electronic fruits for impact detection on a laboratory scale. **Sensors**, [S.I.], v. 13, p. 7140-7155, 2013.

ROA, Y. H. H.; FRUETT, F.; FERREIRA, M. D. Real time measurement system based on wireless instrumented sphere. **SpringerPlus**, [S.I.], v. 2, p. 582, 2013.

SALTVEIT, M. E.; Temperature Extremes. In: BARTZ, J. A.; BRECHT, J. K. **Postharvest Physiology and Pathology of Vegetables**. 2. ed. Nova York: Taylor & Francis, 2005. p. 500-531.

- SARGENT, S. A.; BRECHT, J. K.; ZOELLNER, J. J. Instrumented sphere impact analyses of tomato and bell pepper packing lines. **Applied engineering in agriculture**, [S.l.], v. 8, p. 76-83, 1992.
- SOBER, S. S.; ZAPP, H. R.; BROWN, G. K. Simulated packing line impacts for apple bruise prediction. **Transactions of the ASAE**, [S.l.], v. 33, p. 629-636, 1990.
- TIM, E. J.; BROWN, G. K. Impacts recorded on avocado, papaya, and pineapple packing lines. **Applied engineering in Agriculture**, [S.l.], v. 7, p. 418-422, 1991.
- TIM, E. J.; BROWN, G. K.; BROOK, R. C.; SCHULTE, N. L.; BURTON, C. L. Impact bruise estimates for onion packing lines. **Applied engineering in Agriculture**, [S.l.], v. 7, p. 571-576, 1991.
- THOMPSON, A. K. **Fruit and vegetables harvesting and storage**. Oxford: Blackwell Publishing, 2003. 467 p.
- VALENTINI, S. R. T.; FERREIRA, M. D.; ATARASSI, M. E.; BENATO, E. A. Avaliação de linhas de beneficiamento e impactos de queda na qualidade de caqui Rama Forte. **Engenharia Agrícola (Impresso)**, [S.l.], p. 642-655, 2009.
- VERGANO, P. J.; TESTIN, R. F.; NEWALL, W. C. Peach bruising: susceptibility to impactvibration, and compression abuse. **Transactions of the ASABE**, [S.l.], v. 34, n. 5, p. 2110-2116, 1991.
- VILELA, N. J.; BORGES, I. O. **Retrospectiva e situação atual da cenoura no Brasil**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2008, 9 p. (Embrapa Hortaliças. Circular Técnica, 59).
- WILLS, R.; McGLASSON, B.; GRAHAM, D.; JOYCE, D. **Postharvest: an introduction to the physiology & handling of fruit, vegetables & ornamentals**. 5. ed. Wallingford: New South Wales University Press, 2004. 262 p.
- YU, P.; LI, C.; RAINS, G.; HAMRITA, T. Development of the berry impact recording device sensing system: hardware design and calibration. **Comput. Electron. Agric.**, [S.l.], v. 79, p. 103-111, 2011.

Capítulo 11

Instrumentação em máquinas agrícolas

Ricardo Yassushi Inamasu, Rafael Vieira de Sousa,
Rubens André Tabile

1. Introdução e histórico

A enorme capacidade de produção de alimento por poucos tem a contribuição de tecnologias e conhecimentos, muitas delas na forma de variedades, sementes, fertilizantes e agroquímicos. As máquinas agrícolas são um dos elementos-chave desse processo. Podemos dizer que os primeiros instrumentos utilizados na agricultura evoluíram para a mecanização da lavoura. Hoje as máquinas agrícolas multiplicam a capacidade do homem e tornam seu trabalho no campo muito mais produtivo.

Para uma agricultura competitiva, não há como prescindir de máquinas e seu correto e adequado uso como ferramenta. Ao ampliar a capacidade do homem, amplia-se também o conceito de dimensão das lavouras. Nos últimos tempos, a evolução das máquinas seguiu em direção ao aumento de rendimento e da capacidade cada vez maior de trabalho. Por rendimento entende-se o poder da máquina em realizar a operação em um número maior de unidades de área, em um período menor de tempo. Nesse sentido, as máquinas aumentaram a potência e, conseqüentemente, o tamanho e o peso. Observa-se maior capacidade de liberar insumos em áreas cada vez maiores.

A tecnologia de máquinas evoluiu também em qualidade. Menor perda, maior eficiência e melhor uniformidade. Na distribuição de insumos, a regularidade dentro dos parâmetros especificados é fundamental. No caso de sementes, a regularidade das distâncias e a profundidade são fatores decisivos para um bom plantio. A qualidade e eficiência foram perseguidas por fabricantes e agricultores com o objetivo de alcançar a excelência nos processos de operações da lavoura até o grande salto da Agricultura de Precisão.

Os conceitos da Agricultura de Precisão não são novos. Intuitivamente, os bons agricultores reconheciam as diferenças criadas pela natureza, como solos e microclima, e tratavam com respeito a variabilidade do campo. Em 1929, Linsley e Bauer publicaram um comunicado que recomendava a aplicação de diferentes taxas de calcário, pois o solo em uma propriedade em Illinois, EUA, poderia variar significativamente (LINSLEY; BAUER, 1929). Essa diferença sempre chamou a atenção de alguns grupos de pesquisadores. Os trabalhos por eles publicados deixavam clara a importância de se considerar a não uniformidade do campo. Portanto por mais uniforme que seja a aplicação do insumo, as manchas na lavoura persistem e interferem na produtividade total dela. Se há diferença no campo, o agricultor deve tirar proveito dessa diferença e tratá-la de forma adequada. Se um setor é mais úmido do que outro, a demanda por insumos é diferente, e assim por diante. O grande desafio era identificar e delinear essas áreas formulando recomendações. Evidentemente, na época os projetistas de máquinas não estavam preparados e nem tinham à disposição um arsenal tecnológico como o de hoje para promover uma evolução tão grande.

No início da década de 1980, a tecnologia de sistema de posicionamento geográfico norte-americano baseado em satélite foi disponibilizada para uso civil. Os computadores também, instalados até então em grandes salas climatizadas para uso corporativo, estavam sendo usados em mesas individuais e eram aplicados em máquinas. A integração entre engenharias como a mecânica, a eletrônica e a computação estavam gerando inovações tecnológicas sem precedentes. Essas tecnologias emergentes fizeram que os países do primeiro mundo, onde havia a massa crítica, pudessem vislumbrar a possibilidade de implementar nessas máquinas a automação para a delimitação das manchas e a aplicação programada dos insumos por setor.

No Brasil, há três décadas, a Embrapa criava a Unidade de Apoio à Pesquisa e Desenvolvimento da Instrumentação Agropecuária com engenheiros eletrônicos e físicos. Na mesma época, o país estabelecia a reserva de mercado para a informática, buscava criar competência nacional, porém afastava o mercado brasileiro dos produtos que estavam inovando o sistema de informação na maioria dos setores produtivos. Nesse período a Embrapa iniciou as primeiras incursões na área de eletrônica embarcada.

No final da década de 1980, a unidade da Embrapa iniciou a construção de um protótipo de coletor de dados para máquinas agrícolas, ilustrado na Figura 1. Utilizava microcontrolador de primeira geração e disponibilizava os dados em computadores pessoais; realizava vinte leituras digitais por segundo de parâmetros como força de tração, consumo de combustível, velocidade real e patinação das rodas. Esses parâmetros eram suficientes para medir desempenho de tratores (MANTOVANI et al., 1999). Considerando

o período do país na área agrícola, pode-se dizer que foi um grande feito (INAMASU et al., 1992).

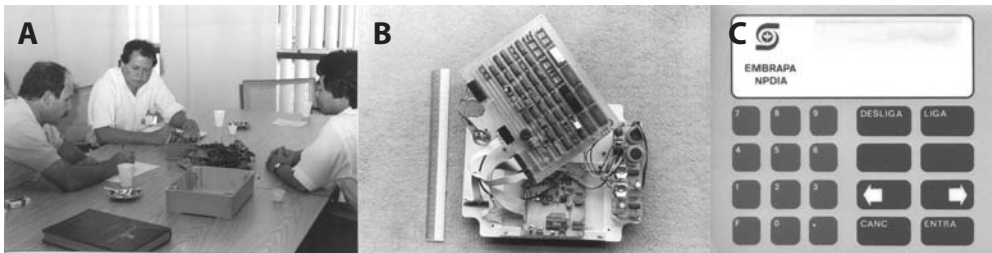


Foto: Arquivo Embrapa Instrumentação.

Figura 1. Protótipo do coletor de dados; A) apresentação na Embrapa Cerrados, B) detalhe construtivo, C) painel com logo da época.

No início da década de 1990, o protótipo chamou a atenção de jovens empreendedores, gerando empresas como a Enalta em São Carlos. A reserva de mercado apresentava resultados positivos, porém esses esforços na área agrícola foram isolados, enquanto que no mundo (Europa, EUA e Japão) surgiam grandes inovações no campo por meio de máquinas agrícolas – a tecnologia brasileira parecia estar se distanciando. Ao mesmo tempo em que a tecnologia de rede de computadores ia sendo embarcada em veículos automotores, os tratores e máquinas agrícolas também estavam sendo beneficiados por essa mesma tecnologia.

Não foram apenas os motores a gasolina a receber comandos eletrônicos (injeção eletrônica), mas também os motores a diesel, pela necessidade de baixa emissão de poluentes e eficiência. Na busca de maior flexibilidade e modularidade, os fabricantes padronizaram a comunicação eletrônica com os controladores dos motores e transmissões, atualmente disponível como padrão de comunicação SAE (*Society of Automotive Engineers*), J1939 adotado internacionalmente.

No Brasil, apenas na década de 1990, a eletrônica começa a ser embarcada em veículos. Na mesma época, na Europa e nos EUA a Agricultura de Precisão recebe um aporte de solução para a operacionalização do tratamento à taxa variada. São máquinas com receptores GNSS (Sistemas de Satélites de Navegação Global – *Global Navigation Satellite Systems*) e monitor gráfico na cabine. O GNSS é conhecido como GPS (*Geographic Positioning System*) por esse ser o primeiro sistema GNSS implementado. Surgem os primeiros mapas de produtividade e as telas gráficas em máquinas agrícolas, com o diferencial que o sistema era programável por meio de barramento em rede de computador embarcado. A eletrônica embarcada populariza-se nos EUA e na Europa. Agricultores demandam compatibilidade entre formato de arquivos e entre dispositivos eletrônicos. Surge a semente para a

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

padronização internacional de comunicação de dados e de controle entre máquinas e implementos.

No final da década de 1990, no Brasil, as indústrias de tratores trazem a eletrônica embarcada em máquinas de grande porte como as grandes colhedoras, já com capacidade para realizar mapeamento da lavoura durante a operação, ou seja, a eletrônica embarcada para tratar a variabilidade espacial, ilustrada na Figura 2. Esse início aparentemente não empolgou a maioria dos agricultores brasileiros, talvez por entenderem que haveria uma necessidade de adaptação, e de fato a informática era presente para poucos iniciados. Entretanto, chamou a atenção para o que seria o futuro das máquinas agrícolas.



Figura 2. Primeiros modelos de colhedora no mercado brasileiro com monitor de colheita em campo experimental da Embrapa Milho e Sorgo em 2000.

A academia inicia trabalhos de acompanhamento da Agricultura de Precisão viabilizada pela eletrônica embarcada. Em 1997, a Esalq realiza um dos primeiros workshops sobre o tema, evento que atualmente é realizado como Conbap – considerado o mais tradicional no país. No mesmo ano, a Embrapa realiza um workshop para mapear oportunidades e competências. Em 1998, a UFV promove o Simpósio Internacional de Agricultura de Precisão (SIAP). Esses eventos acadêmicos abordavam a importância de se tratar a variabilidade, mas, esse conceito não foi amplamente assimilado no Brasil.

Talvez devido ao fato de que as primeiras máquinas com eletrônica embarcada no mercado nacional tenham sido para a Agricultura de Precisão, criou-se um senso comum de que esta estava relacionada a máquinas com certo grau de eletrônica e, portanto, a um tópico da mecanização agrícola. Esse entendimento desacelerou o avanço da Agricultura de Precisão no país em setores importantes de conhecimento básico da agricultura, fundamentais para tratar a variabilidade espacial do campo.

Em 2009, a Embrapa aprovou o projeto de rede de Agricultura de

Precisão com cerca de 200 pesquisadores, 19 Unidades, buscando desenvolver conhecimentos e tecnologias para tratar um campo espacialmente variado. O projeto realizou esforços para ampliar conceitos além da mecanização. A Agricultura de Precisão foi posta como processo de gestão da lavoura que leva em conta a variabilidade espacial com o intuito de aumentar o retorno econômico e reduzir o impacto no meio ambiente. As máquinas e equipamentos como ferramentas serviram para apoiar essa forma de gestão, e esse enfoque intensifica a demanda por máquinas e equipamentos de melhor qualidade.

Tecnologia para gestão agrícola

Primeiramente, é necessário entender como a automação de sistemas e o uso da tecnologia de informação está presente no setor agrícola. Basicamente, pode-se dizer que estes tópicos, assim como uma série de outros, contribuem para formar o sistema de manejo conhecido como Agricultura de Precisão. Entre as diversas abordagens existentes relacionadas ao tema é comum encontrar citações referentes à coleta massiva de dados, sistemas georreferenciados, geração de mapas e aplicação de insumos à taxa variável. Entretanto, essas operações, quando realizadas de forma isoladas, ou sem um gerenciamento adequado, não providenciam ganhos efetivos ou geram informações desconstruídas.

Diante do cenário apresentado, admite-se que a Agricultura de Precisão deve ser vista como forma de gerenciamento da produção agrícola, o qual tem o objetivo de aumentar o retorno econômico e reduzir o efeito ao meio ambiente por meio de gerenciamento da variabilidade espacial e temporal do campo. Essa forma de gestão incorpora diversas áreas da ciência, tais como ciências agrárias, engenharias, geoestatística, ciências da computação entre outras, resultando em um sistema com caráter multidisciplinar. Por isto, os envolvidos com o seu desenvolvimento e uso precisam dispor de vasta quantidade de dados, que por sua vez, são oriundos de múltiplas fontes, para realizar as tarefas de integração e tomadas de decisão.

O conceito de Agricultura de Precisão foi definido de várias formas ao longo dos anos. Seu significado pode ter distintas interpretações em função do foco de análise, tecnologia disponível e método adotado. Hoje a Comissão Brasileira de Agricultura de Precisão (CBAP) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) define a Agricultura de Precisão como “um sistema de gerenciamento agrícola baseado na variação espacial e temporal da unidade produtiva e visa ao aumento de retorno econômico, à sustentabilidade e à minimização do efeito ao ambiente”.

Historicamente o desejo de aperfeiçoar a eficiência da produtividade agrícola foi estimulado por inovações tecnológicas. Entretanto, com o aumento das áreas cultivadas e sem tecnologias que adaptassem dinamicamente

a liberação do insumo de forma automática, tornou-se inviável gerenciar de modo eficiente a variabilidade espacial por métodos de observação e/ou experiência. A incorporação de técnicas mais apuradas em relação à Tecnologia da Informação no ambiente agrícola iniciou-se no meio da década de 1980 e cresceu continuamente com o decorrer dos anos. O uso da informação para a tomada de decisão no ambiente agrícola convencional baseia-se nos dados coletados pela média e analisados para gerenciar insumos e operações de forma uniforme no campo. Nesse sentido, a Agricultura de Precisão incentivou o desenvolvimento e uso de métodos para processar e analisar dados de múltiplas fontes de alta resolução espacial e temporal para a tomada de decisão.

No quesito escala amostral, a tendência é aumentar sua frequência, e o limite é o tratamento por planta, o que já pode ser constatado em culturas perenes como a fruticultura. Entretanto, cada fator específico com a possibilidade de ser gerenciado pode ter a resolução mais apropriada. O controle de insetos e o monitoramento do clima para o gerenciamento das tomadas de decisões para o cultivo são exemplos de variáveis que são gerenciadas em larga escala. Outros fatores como fertilidade do solo e distribuições de doenças podem variar significativamente quanto ao talhão durante a semeadura e a germinação. Por esta razão, é importante observar o gerenciamento agrícola em termos das unidades espacial e temporal para a tomada de decisão. Estas escalas são vistas como um fluxo contínuo de informações das áreas de atuação, desde uma planta até a propriedade como um todo.

Os fatores que limitam a produção de um talhão podem mudar anualmente (por exemplo, a disponibilidade de nutrientes, doenças, pragas, plantas invasoras, clima etc.), gerando incertezas que dificultam o planejamento e conseqüentemente o seu manejo. Um dos aspectos mais atrativos da Agricultura de Precisão é o potencial para o gerenciamento individual de pequenas áreas, cujo tamanho é determinado por características locais e/ou pelo tipo de cultivo. A capacidade em determinar a localização repetidamente de uma ocorrência em um talhão e suas características agrônômicas proporciona uma oportunidade de aperfeiçoar o gerenciamento por zona de manejo. A subdivisão de um campo em pequenas unidades de manejo pode aperfeiçoar sustentavelmente os sistemas de produção agrícola em aspectos econômicos e ambientais.

Os primeiros defensores da Agricultura de Precisão utilizavam a abordagem de que as decisões de gerenciamento deveriam ser baseadas nas características do solo, assumindo que um conjunto de solos semelhantes poderia ser gerenciado como unidade homogênea. Em áreas com fertilidade já equilibrada, com anos de cultivo, os solos tendem a apresentar aproximadamente a mesma variabilidade de nutrientes. O gerenciamento preciso

baseado na variabilidade das propriedades físicas e químicas dentro dos tipos de solos pode não ser suficiente para o gerenciamento ótimo das atividades da produção agrícola. Para aumentar a precisão da tomada de decisão é importante que se entenda os fatores limitantes de cada talhão, para adequar o gerenciamento nesta escala. A determinação destes fatores, porém, pode ser o maior desafio.

Em resposta à busca de ferramentas para viabilizar a gestão, surgiram, no mercado, sistemas automatizados, equipamentos e procedimentos para coleta e processamento de dados, o que induziu novas práticas no meio agrícola. No fim da década 1990, várias práticas e tecnologias emergentes foram testadas e refinadas para uso no setor agrícola. Foram baseadas em tecnologias previamente existentes utilizadas em outras áreas, as quais foram adaptadas para o ambiente agrícola, como no caso da medição de condutividade elétrica aparente do solo, sensoriamento remoto próximo, georreferenciamento de observações, geoestatística, Sistemas de Informação Geográfica (SIG), e integração de dispositivos e controladores por meio de redes digitais.

A multidisciplinaridade envolvida no setor agrícola atual fez que diversos métodos, baseados em distintas áreas da ciência, sejam desenvolvidos visando uma mesma aplicação. Da mesma forma, uma determinada tecnologia não se restringe em melhorar uma única prática, mas empregada em múltiplas situações, auxiliando no processo como um todo. Devido ao processo contínuo de evolução das áreas que envolvem ou interagem com a instrumentação, tais como microeletrônica, sensores, computadores, telecomunicações, tecnologia da informação e da comunicação, o potencial de inovações foi ainda muito pouco explorado. Entre as tecnologias, a grande demanda por mecanização e automação está relacionada ao aumento da produtividade; processos para medidas massivas de propriedades físicas e químicas do solo; processo de identificação para apoio à nutrição animal e vegetal; processo de acompanhamento da produção de volume vegetal e biomassa; processo de monitoramento da saúde e nutrição animal; processo de medição e acompanhamento de disponibilidade de água; processos para identificar e monitorar pragas (doenças, plantas invasoras, insetos) de forma espacialmente variada, entre outros. Os conhecimentos e tecnologias que têm sido adaptados e explorados na agricultura, como redes de sensores no campo, identificação de *status* de plantas por espectrorradiômetros, visão de máquina, sensoriamento remoto aéreo multiespectral e hiperespectral, imagens de satélite, imagens térmicas, entre outros, têm se convergido e tendem a se integrar em um grande sistema para apoiar a gestão agrícola.

Máquinas agrícolas

A evolução tecnológica ocorrida nas máquinas agrícolas nas últimas décadas foi perceptível. Com a busca do incremento da capacidade operacional, as dimensões e velocidade de operação das máquinas aumentaram e, conseqüentemente, a potência instalada também aumentou. A abertura do mercado nacional no final da década de 1990 para produtos importados trouxe consigo um salto tecnológico e a possibilidade de adoção de novas práticas e tecnologias que até então não estavam disponíveis. A Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea) (ANFAVEA, 2006) chamou essa fase de “salto tecnológico do obsoleto à última geração”.

No início de 2000, o avanço no projeto mecânico continuou, agora também presente em implementos e unidades de menor porte. Nas grandes máquinas, a ampliação do uso de componentes hidráulicos em substituição aos mecânicos, principalmente na transmissão, além da adoção de sistemas eletro-hidráulicos, aumentou a sofisticação dos projetos, assim como a operação dessas máquinas.

Em meados da década de 2000, apesar do avanço nos projetos mecânicos, resultado do surgimento de novos materiais, popularização de técnicas de projeto que usam ferramentas como 3D-CAD, CAE e CAM e produção descentralizada, foi o avanço da eletrônica e da automação que mais chama a atenção. Importante observar que essas técnicas e equipamentos são também reflexo da evolução ocorrida em outros setores econômicos, como na indústria de manufatura, da tecnologia de informação e da comunicação. A evolução teve também reflexo no aumento do número de fornecedores e serviços, o que resultou em redução dos custos de implantação e operacionais.

A evolução das máquinas agrícolas ocorreu em várias frentes. Uma das mais evidentes tem sua base na evolução de máquinas e veículos. São inovações implementadas em ergonomia, segurança, sistemas de transmissão, controle de motores, monitoramento de peças, novos materiais, ou seja, reflexo da evolução dos elementos e partes de máquinas. A evolução da instrumentação embarcada nessas máquinas também propiciou a inovação no uso adequado das tecnologias em aplicações agrícolas. Entretanto, talvez o avanço, que se diferencia de um padrão de máquinas, tenha duas características muito distintas de uso. Uma das características é a existência de acoplamento de dois elementos, o trator e o implemento agrícola, cuja conexão forma um sistema de trabalho. A compatibilidade entre esses dois equipamentos é necessária, mas salvo as incompatibilidades mecânicas e hidráulicas, surgiu nesse novo cenário, grandes desafios para compatibilizar os dados de comunicação e de controle digital presentes no sistema de informação e no de eletrônica embarcada. A outra característica provém da

própria natureza dos processos de produção da agricultura. A subjetividade e o comportamento reativo das variáveis exigem uma interação com um sistema de suporte à decisão muito mais intensa e complexa: a integração com um sistema de gestão.

Atualmente, os sensores utilizados para medir grandezas ou variáveis para monitorar e eventualmente controlar as máquinas na busca de eficiência operacional mecânica como rotação, consumo de combustível, posição de elementos de máquinas, temperatura, entre outros, podem ser considerados convencionais e são constituídos de elementos de transdução conhecidos. A seguir será abordada de forma sintética a forma de incorporação de alguns instrumentos que não são convencionais em veículos, mas têm sido cada vez mais encontrados em máquinas agrícolas.

1.1. Informações georreferenciadas

A georreferência refere-se aos dados baseados em informações geográficas, o que implica na maneira de enxergar a informação agrícola e a variabilidade espacial com auxílio de coordenadas geográficas. Portanto, para um determinado talhão pode-se obter vários tipos de informações utilizadas para a realização de análises comparativas e quantitativas. Por exemplo, dados das propriedades físicas do solo podem ser comparados com outros disponíveis no Sistema de Suporte à Decisão (DSS, *Decision Support System*), como topografia da região, dados do monitor de produtividade e das Aplicações à Taxa Variável realizadas no campo e como interação entre si.

O elemento que viabilizou a adoção de informações georreferenciadas na agricultura, tanto tecnológica como comercialmente, é o GNSS, conhecido inicialmente como GPS. Apesar do sofisticado aparato tecnológico por trás desse sistema, a forma de uso dos receptores atualmente são extremamente simples. Os dados fundamentais que todos eles fornecem são a coordenada geográfica (latitude e longitude) em uma frequência de pelo menos uma vez por segundo. Alguns dados adicionais secundários como velocidade a partir do histórico de coordenadas, a altitude (elevação) ou o horário de enorme precisão também podem ser obtidos. A Figura 3 mostra um sistema didático de medição da produção em uma colhedora que viabiliza o mapeamento de produtividade de uma área.

Os GNSS utilizam conjuntos de satélites e emitem sinais digitais que podem ser captados por receptores móveis sensíveis à frequência de transmissão. O posicionamento é estipulado através das transmissões recebidas simultaneamente de quatro ou mais satélites. Pela referência da localização do satélite e o tempo entre a transmissão do satélite e a recepção do sinal pelo receptor, a localização da antena receptora pode ser determinada por triangulação. Há cinco sistemas GNSS principais existentes com seus

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

sinais disponíveis no Brasil. O *Global Positioning System*, primeiro sistema em funcionamento lançado pelos EUA, iniciou o processo de navegação por satélite. Seguiram a Europa com seu sistema Galileo, a Rússia com Glonass (*Global'naya Navigatsionnaya Sputnikovaya Sistema*) e a China com o seu sistema Compass.

Foto: Ricardo Inamasu



Figura 3. Sistema instalado em colhedoras para mapeamento da produção.

O uso dos GNSS, ao fornecer a latitude e correspondente longitude, permite referenciar os dados obtidos ao local específico do campo. Também é usado para guiar a navegação pelo campo, possibilitando ao agricultor visitar novamente um determinado local. Portanto, o GNSS torna-se um componente de campo importante para a maioria das aplicações em Agricultura de Precisão baseadas em mapeamento e outras medidas das características do solo que podem ser usadas para a geração de mapas de aplicação.

O conhecimento de elementos que participam no sistema viabiliza o entendimento das fontes de erros. Dependendo da fonte de erro é possível minimizá-lo, por meio de custo razoável, e aumentar a precisão dos dados fornecidos pelos receptores. O sinal com correção diferencial foi muito popular por apresentar um erro na ordem de três metros, suficiente para uso em aplicação de insumos à taxa variada; entretanto, para pilotos automáticos, o erro deve ser suficientemente menor, da ordem de dois a três centímetros, para que a roda não pise e cause dano às plantas. Esse sistema de correção mais preciso é denominado de RTK (*Real Time Kinematic*) e requer

estação-base próxima à área de operação do receptor, dependendo do modelo, distante cerca de 20 km, o que pode trazer providências adicionais para viabilizar a operação da máquina no campo. Como o processo é muito dependente de sinais de radiofrequência, fenômenos naturais como a cintilação ionosférica faz que o sistema pare de funcionar por um tempo, e o gestor da operação de campo deve estar preparado para assimilar e se adaptar ao processo.

Ao embarcar um receptor GNSS na máquina agrícola e obtido os dados de coordenada geográfica, ele apenas será útil se estiver integrado com um sistema de informação. A forma mais tradicional de se conectar ao receptor é por meio de interface serial RS232, em um padrão de dados conhecido como NMEA (protocolo desenvolvido pela Associação para Eletrônica Marítima - *National Marine Electronics Association*), mas, como o sistema exige um grau de processamento de dados digitais elevado, todos contêm uma UCP (Unidade Central de Processamento) e, devido à sua presença, o dispositivo pode atualmente incorporar qualquer interface, desde o padrão USB e CAN até a comunicação de redes de rádio como Bluetooth e Wi-Fi. Uma outra característica também derivada da sua capacidade de processamento é a quantidade elevada de rotinas e algoritmos proprietários implementados pelos fabricantes para atenuar ou reduzir os erros, o que aprimora o produto e o adequa para uma aplicação específica a cada versão produzida, incluindo a atualização do seu firmware.

Vale lembrar que foi essa conexão, no início da década de 1990, que permitiu a obtenção do mapa de produtividade, ou mapa de colheita, que permitiu ao produtor ver áreas de maior e menor produtividade. Os relatos de diferenças superiores a quatro vezes fez que percebessem rapidamente que o tratamento convencional pela média traz prejuízo ao se aplicar excesso de insumos em uma área, e na outra pela insuficiência e perda de produtividade.

1.2. Sistemas de coleta de dados e mapeamento

Um receptor GNSS isoladamente apresenta apenas os dados de coordenadas e a hora do momento da recepção desse par de dados. Os sistemas de coletas de dados e mapeamento são sistemas projetados para armazenar as coordenadas de forma sincronizada com os dados de outros sensores, transformando-as em informações georreferenciadas que podem retratar a produção agrícola durante as operações realizadas. Os dados mais importantes são os de produtividade, por refletirem o resultado de todo o processo de cultivo. Esses dados são obtidos por meio de monitores de colheita, porém nem todas as culturas têm máquinas para a colheita com dispositivos de medição da produtividade disponíveis. No caso da cana-de-açúcar, por

exemplo, ainda não existe um sistema comercial estabelecido. Portanto, outras informações podem ser agregadas para indicar diferenças da lavoura.

Na maioria dos sistemas, os dados são obtidos, processados e disponibilizados para o operador, ou para uma central de operação, além de serem armazenados para posterior análise. Os dados podem ser obtidos por meio de sensores instalados nas máquinas como tratores, pulverizadores, colhedoras, semeadoras e, em função do tipo de operação realizada, ou material processado, sensores específicos são instalados. Algumas informações disponibilizadas, como umidade e perdas de colheita auxiliam o ajuste dos parâmetros operacionais da máquina, como velocidade de trabalho, e também corrigem os dados de produtividade.

Os dados em tempo real ajudam o operador a realizar ajustes e calibrações na máquina durante o decorrer do dia, pois operações de colheita, que medem também a massa colhida por unidade de área, podem necessitar de ajustes de sensibilidade na medida em que o valor da umidade do grão é alterado. Mas o mais interessante é o armazenamento dos dados e o seu uso.

Os dados armazenados, ao serem carregados em um Sistema de Informações Geográficas (SIG), podem ser manipulados e organizados pelo usuário e ser apresentados em mapas. A maioria dos SIG permite sobrepor mapas e imagens. Os dados que são pontuais (coordenada geográfica e uma variável) podem ser interpolados, preenchendo as áreas entre os pontos, transformando-as em imagem com continuidade. Há alguns processos de interpolação que possuem base matemática encontrada na geoestatística. Apesar de muitos SIG realizarem a interpolação automaticamente, observa-se que há a necessidade de se cumprir determinadas conferências antes de aplicar esse processo, como a verificação da dependência espacial dos dados. A não verificação desses passos iniciais é uma das fontes de erro mais comuns no processo de análise. Composto mapas e imagens aéreas (tema abordado em outro capítulo dessa publicação), o usuário pode exercer a intuição e trazer sua experiência e o histórico das áreas, e inserir tudo em uma base de dados. O SIG e a geoestatística são ferramentas desenvolvidas para a gestão de informação geográfica para gestão de territórios, apoio às polícias públicas, construção, logística, mineração, entre outros. E a agricultura tem utilizado este sistema, adicionando-o ao seu arsenal de ferramentas que fornecem suporte à decisão; porém, vale observar que ainda há muitos desafios para que seja um sistema integrado, ou seja, um Sistema de Suporte à Decisão para a agricultura.

Mais dados como a condutividade elétrica aparente do solo, acidez do solo, índices de refletância a partir de sensoriamento próximo, ou mesmo a análise de solos tradicional podem, em conjunto, fornecer subsídios para a tomada de decisão. Em toda a situação, qualquer leitura, quer seja por

sensor ou por observação em campo, estando os dados em conjunto com a coordenada geográfica é possível inseri-los em SIG para a análise. A instrumentação nesse caso deve estar instalada com um receptor GPS. A tarefa de uma unidade eletrônica é ler os dados de sensores sincronizados com a leitura da coordenada geográfica e armazená-los em um formato adequado. Muitos dos sistemas armazenam os dados em formato texto com separadores que podem ser um caractere vírgula ou tabulação. Formato este que pode ser aberto com editores e planilhas eletrônicos.

Os vários mapas gerados pelas informações colhidas e processadas ajudam o produtor a identificar as várias características e aptidões encontradas na propriedade e a gerar um mapa de procedimento ou mapa de recomendação, com o intuito de produzir respeitando as diferenças existentes no campo.

1.3. Tecnologias de aplicação de insumos

As tecnologias de taxa variável (*Variable Rate Technology*, VRT) e as Tecnologias *on the go* são técnicas aplicadas às máquinas agrícolas para permitir a aplicação controlada de insumos (fertilização e pulverização) ou para permitir o controle de plantio (espaçamento e quantidade de sementes) de acordo com mapa de recomendação. Necessitam de receptor GNSS instalado na máquina agrícola, para o reconhecimento da coordenada geográfica onde se encontra e de um sistema computacional de apoio prévio para o estudo e a geração de mapa de recomendação.

A VRT foi a resposta às demandas da Agricultura de Precisão para aplicação de insumos de acordo com sua localização geográfica. Historicamente estes métodos foram introduzidos pela indústria nos meados da década de 1980. A VRT viabilizou aos aplicadores o ajuste do volume de insumos, tais como sementes, fertilizantes e produtos químicos ainda em movimento de acordo com sua posição. Os sistemas contam com controladores que ajustam as taxas de liberação de um ou mais produtos simultaneamente, em resposta à taxa desejada em um local específico. Os sistemas de aplicação à taxa variada são projetados de acordo com o insumo que será controlado e a fonte de informação utilizada para as taxas locais, podendo ser esta fonte de informação:

- Baseada em mapas, sendo necessário o georreferenciamento por sistema GNSS/DGPS e uma unidade de comando que armazene as informações para o plano de aplicação de insumos em cada local a ser atendido;
- Baseada em sensores que não necessitam do georreferenciamento, porém incluem uma unidade de comando dinâmico que determina

a aplicação através de análises em tempo real das medidas de um sensor do solo ou cultura, para cada lugar dentro do campo percorrido. Nesse caso é necessário que seja feito o sensoriamento, processamento (tomada de decisão) e atuação durante o movimento da máquina. Demandam menor tempo de resposta do sistema.

O papel dos implementos aplicadores é de distribuir o insumo na quantidade e no local correto, conforme as recomendações agronômicas. Na agricultura convencional, o objetivo é obter uma aplicação uniforme (quantidade aplicada e variação da distribuição em unidade de 0,25 m² para fertilizantes e corretivos). As diferenças do insumo aplicado com o recomendado é o erro apresentado pelo equipamento. O erro permitido ou tolerável em máquinas agrícolas depende do insumo, porém, é desejável que o valor seja menor do que a metade da resolução indicada pelo equipamento. Por exemplo, para um sistema que indica a menor resolução igual a 10% do fundo de escala, ou seja, dez subdivisões, então o erro máximo esperado deveria ser menor do que 5%. Para alcançar a uniformidade desejada, há máquinas que, mesmo em aplicações convencionais, utilizam sensores e atuadores para ajuste da vazão e de distribuição de acordo com a velocidade. Os atuadores são convencionais e podem ser motores hidráulicos, pistões hidráulicos, atuadores elétricos lineares e motores elétricos, que, por sua vez, são controlados por sistemas que podem também ser considerados convencionais nos dias atuais, pois todos esses sistemas têm baixa exigência no tempo de resposta que é da ordem de um segundo. Apenas alguns sistemas de corte de seção atuam de forma digital (liga/desliga) e tem uma resposta mais rápida, da ordem de décimos de segundo, valor que, para unidades eletrônicas, ainda pode ser considerado de baixa exigência.

O que diferencia as máquinas VRT das convencionais é a exigência por menor erro (coeficiente de variação da distribuição), o sistema de localização geográfica e um sistema que disponibilize o valor da recomendação de acordo com a latitude e longitude em que a máquina está realizando a aplicação. Portanto, o sistema deve realizar a tarefa de leitura de mapa de recomendação a partir de uma mídia digital, comparar com a posição apresentada pelo receptor GNSS instalado e comandar os atuadores para que ajustem a liberação do insumo na taxa solicitada em tempo real. Para essa operação é comum encontrar terminal gráfico para indicar o *status* da operação.

Um aspecto pouco abordado é o tempo de resposta para que um equipamento mude de taxa. Se o sistema leva 5 segundos para que mude de taxa, em uma operação com velocidade a 2 m/s, a resolução de mudança é de 10 metros. Para um sistema de aplicação de insumo orientado com sensor de dossel, torna-se relativamente crítico, pois da detecção até o acionamento efetivo terá de ser ajustado.

1.4. Sensores on the go para aplicação de insumos

Na última década sugeriram quatro fabricantes de sensores com a finalidade de ler o *status* da cultura em tempo real para controlar a aplicação de insumos. São sensores ópticos que realizam a leitura da cor do dossel das plantas e inferem a quantidade de fertilizante nitrogenado requerido pela planta. O princípio tem origem em sensoriamento remoto desenvolvido para aplicações civis a partir das imagens de satélite e são também conhecidos como sensores (remotos) próximos.

Possuem fonte de luz que ilumina o dossel por meio de semicondutor (LED, *light emitting diode*), atualmente popularizado em lanternas portáteis e até nas telas de TV. A luz refletida é captada por sensores ópticos. O sensor é um tipo de célula fotovoltaica semicondutora, cujo uso também é encontrado em painéis solares e em sensores de câmeras digitais. A luz tem comportamento ondulatório, divisível por um prisma e é visível a partir de um comprimento próximo de 380 nm até 780 nm. Quando uma luz branca é incidida sobre uma folha sadia, devido aos pigmentos e biomassa, ela reflete com maior intensidade a cor verde (entre 500 nm a 550 nm), absorve a cor vermelha (650 nm a 700 nm) para a fotossíntese e reflete com maior intensidade a partir do infravermelho próximo (acima de 750 nm) com a presença de biomassa. A relação da intensidade da reflexão entre diferentes comprimentos de onda gera uma grande quantidade de estudos e índices na área de sensoriamento remoto. A relação mais aplicada na agricultura e empregada nos sensores é o NDVI (*Normalized Difference Vegetation Index*) que é o resultado da divisão entre a diferença entre a intensidade da reflexão dos comprimentos entre infravermelho próximo (NIR) e visível (VIS vermelho) dividido pela soma dessas duas intensidades ($NDVI = (NIR - VIS) / (NIR + VIS)$) (HATFIELD et al., 2008). Esse índice tem uma forte correlação com a quantidade de clorofila presente no dossel. Como a quantidade de clorofila tem correlação com o nitrogênio disponível para a planta, diz-se que o sensor mede a quantidade de N, porém são correlações indiretas. O NDVI, na realidade, reflete, além da deficiência ou suficiência de N na planta, outros fatores que causam estresse ou vigor. Uma vez que esses fatores participam da relação “clorofila e biomassa”, eles são elementos interferentes para quantificar a presença de N. Portanto, esse tipo de sensor pode ser utilizado para buscar outros parâmetros ou fatores interferentes da planta.

Há dois tipos de forma construtiva que resultam em respostas muito próximas. Sensor com a fonte “luz branca”, ou seja, em uma faixa de espectro amplo, e sensores com vários fotoemissores de diferentes cores, ou seja, com emissão de diversos comprimentos de onda. A luz branca, ao refletir, é captada por mais de um fotossensor, cada um em um comprimento de onda desejado. Portanto, para se medir o NDVI é necessário pelo menos um

sensor para VIS e outro para NIR. Para fontes de luz diferentes, é necessário ter uma fonte VIS e outra NIR, e um sensor que realize a leitura uma por vez. As fontes de luz podem pulsar a uma frequência acima de 10 mil vezes por segundo, de modo que viabiliza o emprego de processamento de sinal digital (DSP, *digital signal processing*), obtendo por meio dele dados muito estáveis.

Os dados de sensores devem ainda ser cuidadosamente testados e analisados antes de uma aplicação; entretanto, há alguns modelos nos quais o algoritmo de controle de aplicação de N está programado em seu sistema proprietário, e os ajustes são ainda de acesso restrito. Os sensores que permitem a leitura de dados possuem interface serial com liberação de dados sequenciais em tempo regular. Seus protocolos de comunicação ainda não são estabelecidos em normas.

Eletrônica embarcada em tratores e implementos

A instrumentação eletrônica embarcada em tratores e implementos não pode ser dissociada de um sistema que inclua microprocessador e seja, conseqüentemente, de sistema digital, ou seja, hardware e software com sua Unidade Central de Processamento (UCP), memórias e conjunto de elementos para entradas e saídas. As entradas são constituídas de elementos que fornecem os dados de entrada por meio de sensores e de dispositivos de leitura e recebimento de dados. As saídas, por meio digital, podem comandar diversos dispositivos presentes em máquinas agrícolas, desde lâmpadas, mostradores, válvulas e até o motor e a transmissão considerados como atuadores. A Figura 4 ilustra um sistema de controle baseado em sistema microprocessados.

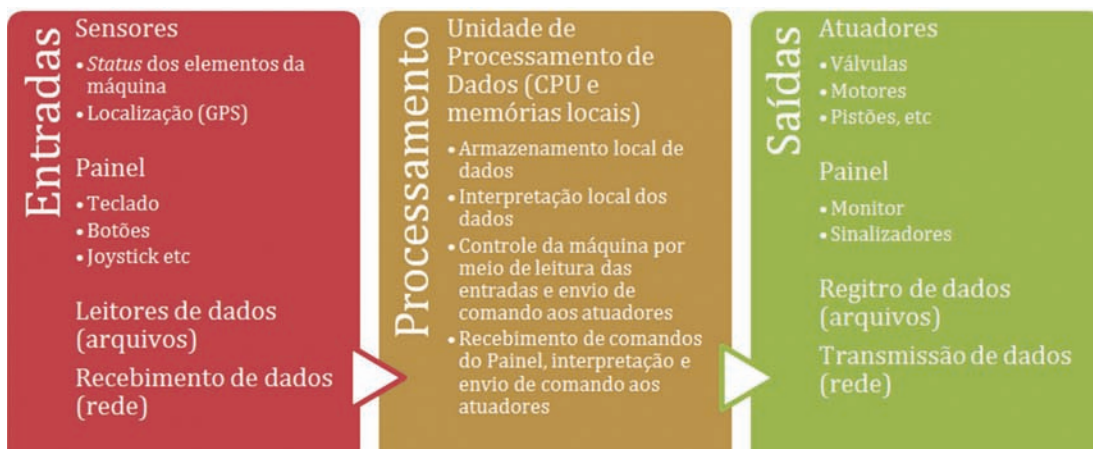


Figura 4. Sistema de controle baseado em microprocessadores.

As primeiras gerações de sistemas embarcados iniciaram com apenas um processador. Praticamente todos os sensores e atuadores foram conectados à única UCP. Essa configuração, utilizada em computadores, apresentou problemas de ordem prática, tanto na montagem como na manutenção. Com o aumento de funções na máquina, aumenta também a quantidade de fios necessários para conectar os elementos que entram ou saem da UCP, fazendo que uma simples interrupção de sinal em um dos fios torne a operação de manutenção extremamente complexa.

A solução veio da indústria automobilística. Com a redução do custo de circuitos integrados viabilizou-se o uso de processadores com cada elemento de entrada e saída.

A comunicação entre as UCPs, ou seja, entre sensores e atuadores, foi entregue à tecnologia de redes de computadores. Os computadores embarcados, no âmbito de tratores e implementos, são conhecidos como ECU (*Electronic Control Unity* ou Unidade de Controle Eletrônico). Com a popularização dos processadores e da tecnologia de redes de computadores embarcadas em veículos, as ECUs têm sido empregadas em quantidades e distribuídas na máquina para que cada uma realize diferentes tarefas, como o controle da comunicação com o operador, controle do motor e transmissão, leitura e registro de tarefas em formato de mapas, leitura do posicionamento, entre outras.

A tecnologia de rede empregada em máquinas agrícolas não são como a de escritório. As que temos utilizado em nossos computadores domésticos em redes com cabo são conhecidas como Ethernet. Para veículos os mais populares são redes CAN (*Controller Area Network*), pois são robustas e um pouco mais simples. Esse padrão ou protocolo tem sido adotado para promover a interconexão entre dispositivos de automação e controle em máquinas agrícolas e permitem a implementação de sistemas distribuídos. Tal protocolo foi adotado para compor o padrão internacional da ISO (*International Organization for Standardization*) para aplicações em máquinas e implementos agrícolas, denominado ISO 11783, e também conhecido atualmente no mercado como Isobus.

1.5. Controller Area Network

Sob os conceitos de *fieldbus* foi desenvolvido o protocolo de comunicação digital serial CAN (Controller Area Network ou Rede de Área de Controle). O CAN foi desenvolvido na década de 1980 pela empresa Bosch para promover a interconexão entre dispositivos de controle em automóveis, mas em poucos anos esta tecnologia migrou para outras áreas. Atualmente encontram-se padrões baseados no CAN em outros tipos de veículos, como caminhões, ônibus, barcos, satélites, máquinas agrícolas, máquinas da

construção civil e máquinas militares. Outros padrões com o CAN foram desenvolvidos para automação de plantas industriais, aplicações na área de robótica e para aplicações em instrumentação, como em instrumentação médica e agrícola.

A popularidade de aplicações com CAN em sistemas de automação e controle é sustentada, entre outros fatores, por este possuir, em relação a outros padrões, características muito próprias para tais sistemas, as quais podemos destacar:

- Possibilidade de configurações para operar com taxas de comunicação de poucos Kb/s até 1 Mb/s;
- Comunicação de dados utilizando dois fios, o que reduz o custo e a complexidade da implementação física, e promove proteção a interferências eletromagnéticas;
- Tamanho de dados por quadro otimizado, o que permite a transmissão de dados comuns a dispositivos de sistemas de controle, com pequeno tempo de ociosidade para cada dispositivo;
- Utilização de um método de arbitragem para acesso ao meio para transmissão de dados que evita colisões e permite uma resposta rápida à necessidade de transmissão;
- Possibilidade de implementação de rede com comunicação ponto a ponto (entre dois dispositivos), por multidifusão (de um dispositivo para um grupo de dispositivos) ou por difusão (de um para todos dispositivos);
- Mecanismos de identificação de erros e de tolerância a faltas que permitem a implementação de redes bastante robustas;
- Flexibilidade para adição, remoção e mudança de dispositivos, que favorecem operações de manutenção e alterações no sistema.

O protocolo CAN foi padronizado e documentado internacionalmente pela ISO, gerando a Norma ISO 11898, para aplicações de alta velocidade, e a Norma ISO 11519, para aplicações de baixa velocidade. Estes padrões apresentam camada física e camada de enlace de dados em acordo com o Modelo de Referência OSI (*Open Systems Interconnection*), ou simplesmente modelo OSI, e foi sugerido com o intuito de padronizar internacionalmente o projeto de redes. As camadas acima da camada de enlace de dados não são definidas pelas normas ISO 11898 e ISO 11519, ficando abertas para que cada usuário ou grupo de usuários desenvolva o próprio padrão, baseados em protocolos de camadas superiores, denominados Protocolos de Alto Nível (*Higher Layer Protocols*), com especificações que atendam às necessidades de cada aplicação.

A comunicação de dados em uma rede com protocolo CAN é baseada em mensagens, que são transportadas em quadros de bits, que, por

sua vez, são formados por campos de bits, que são conjuntos de bits com determinada função no quadro. A mensagem CAN é formada por campo de dados denominado *Data Field*, ao qual está associado outro campo que caracteriza a mensagem. No caso do CAN, este campo identificador que caracteriza a mensagem é denominado *Identifier*. Este campo define também a prioridade de cada mensagem. O valor do identificador das mensagens de cada nó é exclusivo em uma rede CAN e, quanto mais baixo o valor do identificador, mais alta é a prioridade das mensagens desse nó. Utilizando um identificador, os vários nós fazem o escalonamento do acesso ao meio. Na recepção, quando os nós recebem a mensagem transmitida por um determinado nó, estes realizam o teste de aceitação e verificam se a mensagem tem interesse para esse nó ou não, através do identificador.

Existem duas versões do protocolo CAN, que diferem pelo formato do quadro de bits. Estas duas versões são: o Standard CAN (CAN 2.0A), com o identificador composto por 11 bits, e o Extended CAN (CAN 2.0B), com identificador composto por dois campos, um com 11 bits e outro com 18 bits (total de 29 bits). Ambas as versões definem um campo de dados do quadro de dados composto por 64 bits (8 bytes), além de outros campos de controle e verificação.

1.6. Isobus

Atualmente, instituições de pesquisa e associações de normas concentram esforços significativos para a padronização da eletrônica embarcada em máquinas e implementos agrícolas através da implantação da norma ISO 11783. Observa-se também o esforço por parte de fabricantes de máquinas, implementos e de outros equipamentos para a promoção e para a implantação do Isobus. São exemplos dessas parcerias entre fabricantes, instituições de pesquisa e associações de normas a Agricultural Industry Electronics Foundation (AEF) que é uma organização internacional independente que tem o objetivo de promover não só a divulgação do padrão Isobus em diversos meios como também de criar e disponibilizar procedimentos e ferramentas para apoiar o desenvolvimento de máquinas e equipamentos com essa tecnologia.

O propósito da norma ISO 11783 é prover um padrão aberto para interconexão de sistemas eletrônicos embarcáveis através de um barramento de rede digital para permitir a comunicação de dados entre estes dispositivos sensores, atuadores e controladores. Uma única ECU pode ser responsável pela conexão de um ou mais dispositivos a um barramento de comunicação. Também um dispositivo pode ser conectado a um barramento por uma ou mais ECUs. O conjunto formado por uma ECU e por dispositivos Isobus compatíveis constitui um nó de rede padrão CAN (*Controller Area Network*).

A ISO 11783 adota o protocolo CAN como enlace de comunicação por fio e algumas especificações da norma foram baseadas na norma DIN 9684 e muitas outras foram baseadas na norma SAE J1939. A documentação atual da norma ISO 11783 é composta por 14 partes elencadas a seguir.

- Parte 1: Padrão Geral para Comunicação de Dados Móvel
- Parte 2: Camada Física
- Parte 3: Camada de Enlace de dados
- Parte 4: Camada de Rede
- Parte 5: Gerenciamento de Rede
- Parte 6: Terminal Virtual
- Parte 7: Camada de Aplicação de Mensagens do Implemento
- Parte 8: Mensagens de Tomada de Potência
- Parte 9: ECU do Trator
- Parte 10: Controlador de Tarefa e Gerenciamento da Informação
- Parte 11: Dicionário de Elementos de Dados Móveis
- Parte 12: Serviços de Diagnósticos
- Parte 13: Servidor de Arquivos
- Parte 14: Controle de Sequência

Os sistemas projetados e desenvolvidos no padrão Isobus permitem uma maior conectividade entre máquinas e implementos agrícolas, independentemente dos fabricantes, além de evitarem a redundância de sistemas eletrônicos (sensores, atuadores, terminais) instalados nas máquinas. Uma máquina agrícola que possua uma rede básica de comunicação no padrão ISO 11783 é composta normalmente pelas seguintes unidades: Terminal Virtual ou Universal (UT, *Universal Terminal*), Unidade de Controle Eletrônico do Trator (Tractor ECU – TECU) e Controlador de Tarefas (Task Controller – TC), Unidade de Controle Eletrônico do Implemento (*Implement ECU – I-ECU*) e receptor GNSS (não obrigatório) distribuídos em uma rede (ou barramento) baseada no protocolo CAN. A Figura 5 apresenta um exemplo de conexão entre implementos e uma máquina, de diferentes fabricantes, no padrão Isobus.

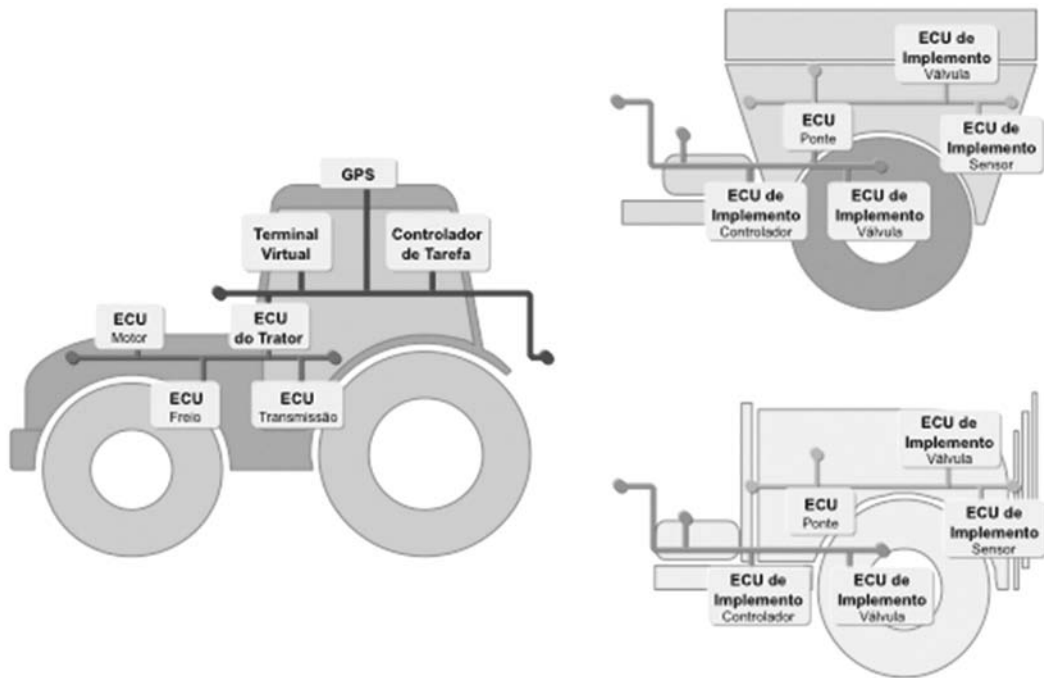


Figura 5. Comunicação Isobus entre máquinas e implementos agrícolas.

A Figura 5 ilustra dois implementos que, no momento do engate com o trator, passam trocar mensagens de status e de controle das operações em campo, e são automaticamente identificados pelo sistema de controle do trator. Dessa maneira, independentemente do fabricante, ou do implemento que será utilizado, todos os parâmetros que precisam ser monitorados na operação agrícola que será realizada estarão disponíveis no barramento Isobus. Por exemplo, quando um implemento é conectado no trator, ocorre uma negociação de endereço entre as ECUs instaladas no conjunto – o implemento envia para o barramento parâmetros como: endereço, o código do seu fabricante, qual operação irá realizar (plantio, pulverização, colheita

etc.) e quais parâmetros serão monitorados durante essa operação. Além desses parâmetros do implemento, também estão disponíveis informações do trator, como, por exemplo, posição GNSS, operador, data e hora do engate, status do motor, status da tomada de potência, entre outros.

A ISO 11783 define três tipos de sub-redes, que são conectados por dispositivos denominados ou Unidade de Interconexão de Rede (NIU, *Network Interconnection Unit*). Estas NIUs podem ser *Repeaters* (Repetidores), *Bridges* (Pontes), *Routers* (Roteadores) e *Gateways* (Portais), com funções semelhantes às funções destes elementos nas redes de computadores pessoais convencionais. Um tipo de sub-rede é a do veículo, denominada Barramento do Trator, onde podem estar conectadas ECUs para parâmetros veiculares associados, por exemplo, com o motor e com a transmissão (Figura 5). O outro tipo é a sub-rede principal de implementos, denominada Barramento de Implemento, onde podem estar conectadas ECUs para parâmetros relacionados com aplicações agrícolas como, por exemplo, plantio e pulverização (Figura 5).

Uma máquina agrícola (trator) dita Isobus deve conter três ECUs específicas ilustradas na Figura 5 que são necessárias para viabilizar a operação da rede Isobus, sendo essas o UT, o TECU e o TC.

O UT especificado na Parte 6 das normas é uma ECU com tela gráfica que promove a interface entre a máquina (trator e implemento) e o operador (ser humano), e fica localizada na cabine de operação da máquina agrícola. Quando um implemento Isobus é conectado em um trator Isobus, uma ECU de implemento qualificada como Mestre do Grupo de ECU (*Working Set Master*) é responsável por interconectar todos os dispositivos do implemento e demais ECUs relacionadas com uma aplicação agrícola com o UT através de um arquivo padrão denominado *Object Pool* (OP) transmitido do implemento (IECU) para o trator (UT) pela rede. O *Object Pool* é um arquivo que contém a descrição de um conjunto de objetos definidos pela norma (máscaras, botões, variáveis, indicadores gráficos, figuras etc) que são exibidos no UT para representar graficamente a ECU do implemento responsável pelo comando da aplicação agrícola. O protocolo de tratamento da interface gráfica é organizado da maneira *object-oriented* (orientada a objeto). As informações das ECUs conectadas ao barramento são mostradas na tela física do UT e são definidas pelos elementos data *mask* (máscara de dados), *alarm mask* (máscara de alarme) e *soft-key masks* (máscaras soft-key). Os dados dessas máscaras estão contidos em objetos de definições que, em conjunto, compõem o *Object Pool*.

O TECU especificada na Parte 9 é uma NIU com funções especiais e faz a interconexão do barramento do trator com o barramento de implemento.

A TECU deve inicializar no barramento do implemento do mesmo modo que qualquer outra ECU na rede, e seu acesso ao UT é idêntico ao de qualquer outro implemento e dispositivo, porém existem três classes possíveis de TECU quanto às funções:

- Classe 1 – Possui uma interface simples com suporte para rede e fornece principalmente medições internas do trator com as mesmas informações definidas na norma ISO 11786, mais antiga que a ISO 11783, comum em alguns tratores. Além disso, suporta o gerenciamento de energia, armazenamento do idioma de parâmetros específicos e permite o controle da iluminação do trator;
- Classe 2 – Possui as funções de uma TECU Classe 1 e tem funções adicionais com dados tais como: hora e data, distância e direção baseados no solo e roda, informações da tomada de potência mecânica (PTO), todas as mensagens da iluminação do implemento e estados de válvulas auxiliares. Isto permite um controle mais sofisticado do implemento e uma estratégia de segurança;
- Classe 3 – Possui as funções das TECUs Classe 1 e Classe 2 e, além disso, esta categoria de TECU aceita comandos do barramento do implemento. Em particular, os comandos básicos para engate traseiro, desacoplamento da potência e o processamento do controle de válvulas auxiliares. Portanto, o implemento está hábil a controlar a potência desejada na fonte e a posição do engate.

O TC especificado na Parte 10 é uma ECU especial responsável pelo envio, recebimento e armazenamento de dados de processos agrícolas, e, além disso, contém a interface de dados para sistemas computacionais externos à máquina agrícola. Essa ECU é responsável por gerenciar o controle de tarefas predeterminadas, sendo que as tarefas são prescritas previamente, e são transmitidas para o trator no formato de arquivo XML. Para que as tarefas possam ser realizadas, um implemento Isobus compatível deve enviar as características de seus dispositivos ao Controlador de Tarefas utilizando um arquivo denominado *Device Description Object Pool (DDOP)*, também no formato XML. Essa ECU não possui uma tela gráfica e, por isso, pode apresentar as tarefas no UT.

Outro componente essencial relacionado com o TC é o Sistema de Informação de Gestão Agrícola (FMIS, *Farm Management Information System*) que consiste no sistema de gerenciamento de informações externas com softwares e bancos de dados adequados à gestão de tarefas agrícolas. A norma ISO 11783 não estabelece um meio específico para a transferência

de dados entre a máquina agrícola em campo e um FMIS. Entretanto estabelece no documento ISO 11783-10 uma padronização baseada na linguagem de marcação XML (eXtensible Markup Language) que permite a criação de documentos com dados organizados hierarquicamente, tais como textos, banco de dados ou desenhos vetoriais. São definidos no documento formatos de dados, parâmetros necessários para o controle de processos agrícolas e formatos de mensagens para a comunicação entre um FMIS e o TC. A Figura 6 mostra o modelo conceitual para a arquitetura de integração entre um sistema embarcado automatizado baseado na norma ISO 11783 e o FMIS por meio de um terminal de acesso implantado em computador pessoal.

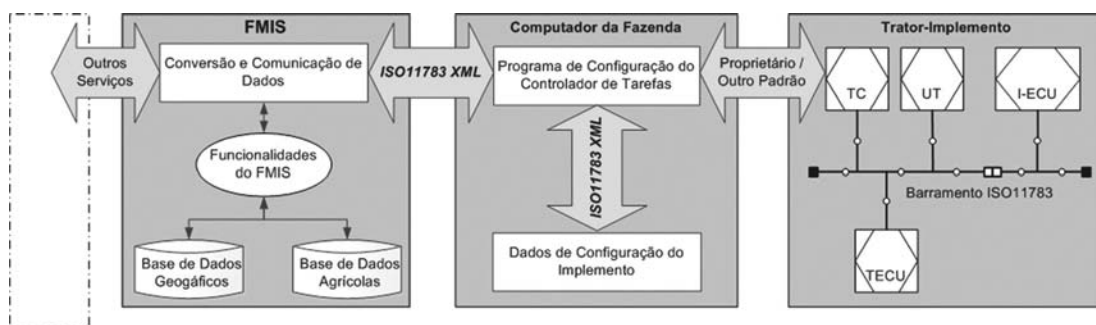


Figura 6. Arquitetura de integração entre um sistema embarcado ISO 11783 e um FMIS: elementos, interfaces e fluxo de dados.

Na Figura 6, observa-se que a I-ECU comunica-se através do barramento ISO 11783 com o UT, com o TECU e com o TC. A I-ECU conectada à rede ISO 11783 é qualificada como Mestre do Grupo, sendo responsável por interconectar todos os dispositivos do implemento e demais ECUs relacionadas com a aplicação agrícola com o UT por meio de um arquivo padrão denominado Object Pool trafegado na rede.

Os dados referentes a processos agrícolas seguindo o fluxo ilustrado na Figura 6 podem ser transferidos para o conjunto máquina/implemento, utilizando identificadores próprios para mensagens de dados de processo especificados no Dicionário de Dados (base de dados denominada ISO 11783-1¹). As mensagens descritas na Tabela 1 podem ser utilizadas para a transmissão de dados medidos ou comandos para um ou mais controladores associados a ECUs, sendo que a identidade dos dados é determinada por uma entrada do Dicionário de Dados.

¹ <http://dictionary.isobus.net/isobus>.

Tabela 1. Grupo de mensagens com informações comunicadas entre um sistema automatizado embarcado e um FMIS

Tipo de Serviço	Documento da Norma	Parâmetro
Operação trator-implemento	ISO 11783-7	Navegação, tomada de potência, engates traseiro e dianteiro, supervisão e controle processos, comando de atuadores do implemento e leitura de sensores do implemento.
Dados automotivos	ISO 11783-8	Motor, transmissão, freios, caixa de marcha e sistema de combustível.
Operação trator	ISO 11783-9	Sistema hidráulico do implemento, tomada de potência, gerenciamento de potência e navegação (velocidade e distância baseados nas rodas e solo).
Diagnóstico de sistemas	ISO 11783-12	Protocolos para diagnóstico e identificação de ECUs, versão de softwares e certificação.

O FMIS possui um elemento de conversão e comunicação de dados para acesso a serviços providos pelo FMIS. Entre as funcionalidade do FMIS está incluso o acesso a bancos de dados geográficos e agrícolas que armazenam as informações referentes à aquisição automática dos dados colocados na Tabela 1. O uso dessas informações dentro do processo de gestão agrícola pode trazer resultados positivos e bastante significativos como, por exemplo, a redução do consumo de combustível, a redução dos custos para manutenção das máquinas, a redução do tempo da máquina parada (no campo ou no pátio), a melhoria na logística de distribuição das máquinas em campo e no processo de logística, o monitoramento e controle mais preciso de operações agrícolas, entre outros.

Considerações finais

A instrumentação em máquinas agrícolas tem avançado significativamente nas últimas décadas, acompanhando a evolução de veículos automotores e da automação em setores de máquinas impulsionados pela microeletrônica e informática. Entretanto, não se pode simplificar em um processo de transferência linear de tecnologia para as máquinas agrícolas.

São as particularidades que a agricultura guarda no seu processo produtivo que a faz se diferenciar substancialmente de uma automação industrial. Os problemas encontrados em outros países podem diferenciar substancialmente dos encontrados em nosso país. A instrumentação, nesse sentido, possui ainda grandes oportunidades para inovar e contribuir com o desenvolvimento das máquinas agrícolas e com o desenvolvimento da agricultura brasileira.

A agricultura brasileira apresentou saltos que impressionam o mundo. Ao mesmo tempo em que o potencial posiciona o país com destaque no cenário internacional, aumenta as responsabilidades econômicas, ambientais e sociais.

Para avançar e acompanhar a demanda é necessário que o país aumente significativamente a produção, sobrepujando as tendências de redução da massa trabalhadora, restrição no aumento de área cultivada e o aumento na carga de trabalho para o controle e monitoramento do processo produtivo e das exigências de disponibilização de dados para o rastreamento do produto final. Tecnologias deverão ser cada vez mais integradas e as máquinas agrícolas, mais inteligentes, deverão ser ferramentas não apenas na operação de cultivo, mas para a geração de dados e de informação para sua conexão a um sistema maior da tecnologia da informação e da comunicação do futuro.

Referências

- ANFAVEA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE VEÍCULOS AUTOMOTORES. **Indústria Automobilística Brasileira**, 2006. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/50anos/180.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2013.
- HATFIELD, J. L.; GITELSON, A. A.; SCHEPERS, J. S.; WALTHALL, C. L. Application of Spectral Remote Sensing for Agronomic Decisions. **Celebrate the Centennial - a Supplement to Agronomy Journal**, [S. l.], p. 117-131, 2008.
- INAMASU, R. Y.; MACEDO, A.; RABELLO, L. M.; CRUVINEL, P. E.; TANIWAKI, K.; FRANZ, C.; FOLLE, S. M.; CORONA JUNIOR, N. Coletor de dados para medir desempenho de tratores e implementos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 21.; SIMPÓSIO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA DO CONE SUL, 1., 1992, Santa Maria. [S. l.: s. n], 1992. p. 1777-1789.
- LINSLEY, C. M.; BAUER, F. C. **Test Your Soil for Acidity**. Illinois: College of Agriculture and Agricultural Experiment Station, 1929. 16 p. (Circular 346).
- MANTOVANI, E. C.; LEPLATOIS, M.; INAMASU, R. Y. Automação do processo de avaliação de desempenho de tratores e implementos em campo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 7, p. 1241-1246, 1999.

Capítulo 12

Gestão da pesquisa de soluções mecânicas para o agronegócio – estudo de caso: desenvolvimento de um decortificador de castanha-de-cutia

José Dalton Cruz Pessoa, Odílio Benedito Garrido Assis

1. Introdução

Neste capítulo é apresentada, a título de estudo de caso, uma solução técnica para um problema do agronegócio brasileiro: a decorticação da castanha-de-cutia (*Couepia edulis*). O desenvolvimento consubstanciado em uma solução instrumental para este problema demandou a aplicação ordenada de conhecimentos em física, ciência dos materiais e elementos mecânicos. Uma peculiaridade desse tipo de pesquisa é que boa parte do desenvolvimento é dedicado ao estudo do objeto ao qual se destina a instrumentação. Para o desenvolvimento da máquina para decorticação da castanha, por exemplo, é preciso estudar e caracterizar as propriedades físico-químicas relevantes do fruto, o que fornecerá subsídios para especificar a máquina adequada.

Não é toda solução mecânica que justifica uma pesquisa e, portanto, estaria no escopo da Embrapa Instrumentação. Sendo este um centro temático (em instrumentação) e de pesquisa (portanto, voltado à investigação e descoberta), sua agenda se fundamenta no desenvolvimento de soluções inéditas, o que inclui: desenvolver novos métodos consubstanciados em concreções mecânicas que, por sua vez, podem ser aperfeiçoadas em parcerias com a iniciativa privada.

Mas uma solução técnica em si não satisfaz a diretriz fundamental da pesquisa pública que tem como objetivo final o desenvolvimento econômico e social. Por essa razão, a solução técnica é fundamentada em uma metodologia de pesquisa em instrumentação voltada à inovação. A metodologia aqui apresentada lança mão das nove áreas de conhecimento em gestão

de projetos de acordo com o *Project Management Book of Knowledge* (Pmbok®). A lista de procedimentos do Pmbok® cobre todas as etapas de um planejamento e começou a ser desenvolvida na década de 1960, quando projetos complexos, como os que envolveram o envio do homem à Lua, eram planejados e executados conforme a experiência da equipe envolvida e dos ativos organizacionais. O Pmbok® não foi desenvolvido para projetos simples, cujo custo ou complexidade não justifiquem pelo menos uma pequena equipe para geri-lo. Entretanto, seus conceitos e sua aplicação simplificada são úteis mesmo em projetos menores e de baixa complexidade.

A gestão da pesquisa para inovação em instrumentação, conforme o proposto neste capítulo, se baseia em duas abordagens: a gestão de projetos e os conhecimentos específicos para a solução do problema. Os elementos da gestão de projetos facilitam a ordenação da informação e guiam a atenção do pesquisador para questões relevantes, algo que aumenta as chances de sucesso no processo de inovação. O conhecimento específico é formado por dois conteúdos complementares. O primeiro se refere às competências para estudar o objeto (neste caso o fruto) e desenvolver o método; o segundo se refere às competências para se consolidar o método.

Apresentamos o estudo de caso em duas partes. A Parte I se dedica a expor os elementos fundamentais da gestão de projetos, e a Parte II aos conhecimentos específicos para o desenvolvimento do decortificador.

2. Elementos de gestão para inovação

Elementos de Projetos

De acordo com o Pmbok (A GUIDE..., 2008), projeto “é um empreendimento não repetitivo, caracterizado por uma sequência clara e lógica de eventos com início, meio e fim, que se destina a atingir um objetivo claro e definido, sendo conduzido por pessoas dentro de parâmetros predefinidos de tempo, custo, recursos envolvidos e qualidade”. É portanto uma iniciativa com entrega definida dentro de um limite temporal. Por demandar decisões criativas, precisa ser executado por pessoas que estão limitadas por custos e recursos, e estão comprometidas com a qualidade tanto da entrega final quanto do processo.

Uma característica mais difícil de entendimento é o sucesso ou não de um projeto. Uma definição canônica simplifica a questão afirmando que um projeto bem-sucedido é aquele que é realizado conforme o planejado. De acordo com essa afirmação, um projeto que solicita mais recursos ou que extrapola o prazo de execução, sem que fatores externos interfiram e sejam determinantes, não foi bem-sucedido mesmo que entregue mais do que o solicitado. Uma situação mais intrigante ocorre quando o projeto

realiza uma entrega diferente da encomendada, e melhor. De acordo com aquela definição, também não foi bem-sucedido, mesmo que a entrega prevista originalmente tenha se mostrado inviável ou inadequada durante a execução.

Para entender a força e profundidade da definição canônica de sucesso, é preciso aceitar que as definições de entrega e suas especificações fazem parte de uma etapa do projeto, o planejamento, que pode demandar um estudo específico. Ademais, a execução é responsável por outros detalhes do sucesso que incluem:

- Ser concluído dentro do tempo previsto;
- Ser concluído dentro do orçamento previsto;
- Ter utilizado os recursos (materiais, equipamentos e pessoas) eficientemente, sem desperdícios;
- Ter atingido a qualidade e o desempenho desejados;
- Ter sido concluído com o mínimo possível de alterações em seu escopo;
- Ter sido aceito sem restrições pelo contratante ou cliente;
- Ter sido empreendido sem que ocorresse interrupção ou prejuízo nas atividades normais da organização;
- Não ter agredido a cultura da organização.

As principais características de um projeto, elencadas em sua definição, sugerem algumas áreas de conhecimento para se administrar um projeto. A lista completa das 9 áreas inclui: Escopo, Tempo, Custo, Qualidade, Recursos Humanos, Comunicação, Riscos, Aquisições e Integração, sendo que a categoria "aquisições" se refere às decisões do que será adquirido durante o projeto, e "integração" aos procedimentos relativos a colocar todas as áreas em sintonia, para que o projeto funcione de forma coesa e coerente.

O Pmbok v4 utiliza ao todo 42 processos relativos as 9 áreas de conhecimento. Em cada área os processos são organizados em grupos que correspondem às fases de um projeto: Iniciação, Planejamento, Execução, Monitoramento e Controle, Fechamento. Apesar de indicarem a ordem lógica de um projeto, os 5 grupos de processos podem apresentar alguma sobreposição para tornar o conjunto mais robusto.

Para que todos os processos relevantes ao projeto sejam adequadamente executados e levem a um projeto bem-sucedido, sugere-se observar algumas recomendações:

- Selecionar corretamente os membros-chave da equipe;
- Desenvolver um senso de comprometimento em toda a equipe;

- Buscar autoridade suficiente para conduzir o projeto;
- Coordenar e manter uma relação de respeito e cordialidade com o cliente, os fornecedores e outros envolvidos;
- Determinar quais processos precisam de melhorias, especialmente os mais importantes;
- Desenvolver estimativas de custos, prazos e qualidade realistas;
- Desenvolver alternativas de *backup* em antecedência aos problemas;
- Manter as modificações sobre controle;
- Dar prioridade ao atingimento da missão ou da meta do projeto;
- Evitar o otimismo ou o pessimismo exagerado;
- Desenvolver e manter estreitas linhas de comunicação informal;
- Evitar um número excessivo de relatórios e análises;
- Evitar excessiva pressão sobre a equipe durante períodos críticos

Observando essas recomendações, a ação gerenciadora aumenta as chances de sucesso de um projeto ou até o viabiliza. O gerenciamento de projetos traz diversos benefícios, como:

- Evita surpresas durante a execução dos trabalhos;
- Permite desenvolver diferenciais competitivos e novas técnicas, uma vez que toda a metodologia está sendo estruturada;
- Antecipa as situações desfavoráveis que poderão ser encontradas, para que ações preventivas e corretivas possam ser tomadas antes que essas situações se consolidem como problemas;
- Adapta os trabalhos ao mercado consumidor e ao cliente;
- Disponibiliza os orçamentos antes do início dos gastos;
- Agiliza as decisões, já que as informações estão estruturadas e disponibilizadas;
- Aumenta o controle gerencial de todas as fases a serem implementadas devido ao detalhamento ter sido realizado;
- Facilita e orienta as revisões da estrutura do projeto que forem decorrentes de modificações no mercado e no ambiente competitivo, melhorando a capacidade de adaptação do projeto.

Mas um projeto, assim como muitos outros processos, começa com uma semente. Nesse caso a semente é a solicitação de um demandante, que a formaliza na forma de uma Declaração de Trabalho (*Statement of Work*). O demandante pode ser um pesquisador, por exemplo, ou outra personagem instituído de direito para tanto. Outro agente, não necessariamente o "demandante", é o "patrocinador do projeto", aquele que tem o poder de confirmar a demanda, que pode ser o comitê interno responsável por avaliar o alinhamento da proposta com as diretrizes da instituição, ou o presidente

da empresa. O patrocinador pode ser também uma agência de fomento que fornece os recursos para a execução da proposta.

Estabelecidas as linhas gerais da demanda e garantidos os apoios de quem detém o poder de decisão, dá-se início ao primeiro grupo de processos: a Iniciação, que é formada por apenas dois componentes: o Termo de Abertura do Projeto e a Identificação dos *Stakeholders*. A Iniciação pode ser concluída mesmo depois de iniciado o grupo de planejamento, que deve ser executado com o máximo de cuidado para que todas as possibilidades e especificações sejam devidamente avaliadas. Aquele, por sua vez também pode ser concluído após o início da Execução, que é realizada simultaneamente ao grupo de Monitoramento e Controle. A Figura 1 ilustra o esforço estimado a ser realizado no tempo em cada grupo de processos.

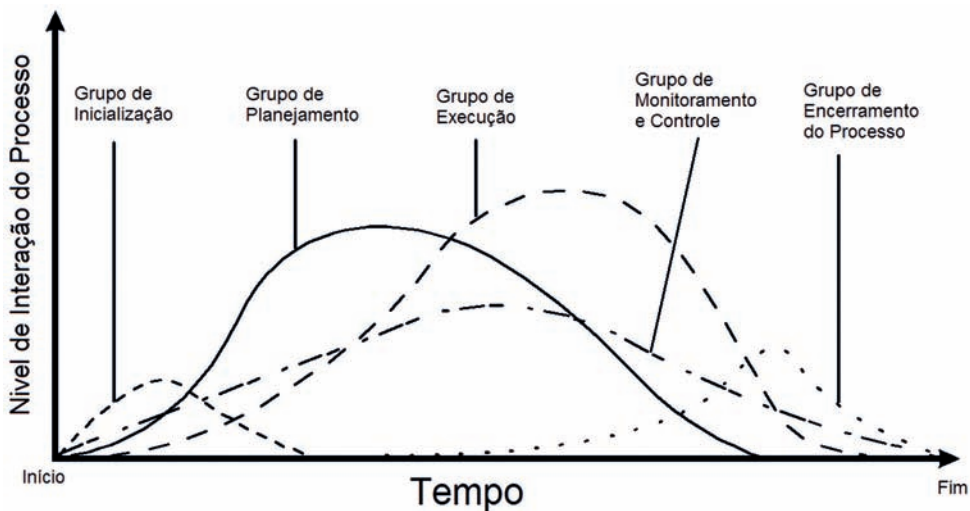


Figura 1. Execução dos grupos de processo ao longo do tempo. Note que os grupos podem se sobrepor parcialmente, adaptado de A guide... (2008, p. 41).

Além do demandante e do patrocinador, outros personagens importantes são as Partes Interessadas (*Stakeholders*), o grupo de pessoas que, de alguma forma, tem interesse no andamento ou nos resultados do projeto, ou que podem apoiá-lo ou prejudicá-lo. Finalmente, a lista de pessoas que compõem um projeto inclui o gerente, a equipe de gerenciamento e a equipe executora.

O chamado “projeto de pesquisa” normalmente se parece mais com uma proposta técnica, pois em geral se limita a apresentar uma possível solução para um problema técnico, sem levar em conta as diversas forças que podem influenciar o andamento ou o impacto do projeto, como a interferência política de setores da organização.

Quando a pesquisa ou a proposta técnica tem chance de ser objeto

de inovação, os processos de gestão do projeto se tornam especialmente importantes. Essa classe de projetos envolve interesses econômicos, situações de concorrência e oportunidades tecnológicas que podem transformar a entrega do projeto em um produto de valor identificável, ou desperdiçar anos de pesquisa e desenvolvimento se não forem feitas as devidas gestões. Boa parte das propostas técnicas destinadas a desenvolver a solução mecânica a uma demanda social ou econômica tem potencial de tornar-se inovação e, portanto, deveria ser gerida de acordo com as melhores práticas em gestão de projetos.

Antes de concluir este tópico, gostaríamos de colocar em discussão os papéis do pesquisador nessa classe de projetos. Em alguns casos, o próprio pesquisador é o demandante, quando identifica a necessidade. Na Embrapa o Chefe-Geral do centro assina e garante as condições operacionais do projeto, o que o torna um patrocinador¹. A partir daí o pesquisador empenhado em realizar um bom planejamento tem uma lista de tarefas que ultrapassa em muito o escopo da pesquisa técnico-científica. Caso a proposta seja adotada por uma agência financiadora, que se torna portanto outro patrocinador, o pesquisador assume o papel de gerente, no mínimo membro da equipe de gestão e da equipe de execução. O resultado é que há uma chance bem razoável de que o projeto não considere adequadamente os aspectos de mercado e negócio.

3. Exemplificação de caso: o desenvolvimento de um decortificador de castanha-de-cutia

A castanha-de-cutia (*Couepia edulis Prance*) é uma das quase 120 espécies de oleaginosas naturais da região amazônica do Brasil. É uma espécie endêmica, raramente cultivada, que se desenvolve em grandes árvores com tronco circular de diâmetro próximo a 60 cm à altura do peito, podendo atingir copas com alturas entre 20 a 35 metros. A madeira da árvore de castanha-de-cutia tem densidade básica em torno de $0,82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, bem superior à densidade do eucalipto (FERREIRA et al., 1979) e de cor predominantemente marrom-clara (IBAMA, 2011), sendo largamente utilizada pelos moradores locais como material de engenharia para a confecção de vigas, estacas, assoalhos e postes de iluminação. A *Couepia edulis* Prance se espalhou naturalmente pela região central da Amazônia, sendo nos dias de hoje uma espécie bastante abundante na floresta nativa.

Além do uso da madeira, a árvore floresce uma vez ao ano (de julho a novembro) e gera castanhas que são consumidas pelos habitantes locais. Uma única árvore madura pode produzir em torno de 2.400 frutos, o que equivale a aproximadamente 200 kg de frutos por estação (38 kg de amêndoas ou 28 kg

¹ Na universidade essa função é exercida pelo Chefe do Departamento.

de óleo) (LEANDRO, 2006). O fruto é uma drupa, de formato ovoide alongado, de cor pardo-escuro com casca espessa e extremamente fibrosa. Geralmente uma única castanha é encontrada em seu interior, rica em proteínas e óleos e com grande potencial para industrialização e comercialização. Contudo, como a colheita da castanha é tipicamente extrativista, os processos de remoção da castanha e extração do óleo são conduzidos de forma artesanal. Os frutos maduros caem no solo e são então coletados, e a remoção da amêndoa é feita pela associação de impacto e corte. Os frutos são imersos em água com o objetivo do amolecimento da casca e rompidos pelo uso de uma marreta e de um terçado (ASSIS; PESSOA, 2009), procedimento este que não garante a integridade da amêndoa.

O que torna interessante o estudo e o desenvolvimento de um decorticador mecânico para facilitar a remoção da castanha-de-cutia não é apenas a obtenção intacta da amêndoa, mas também a precocidade com que a árvore gera frutos. Como apresentado por Quadros (2003), a *Couepia edulis* Prance produz a partir do sexto ou sétimo ano, o que pode ser considerado rápido, se comparada com as demais castanhas comestíveis.

Caracterização da casca

Como citado os frutos da castanha-de-cutia têm forma elipsoidal com peso médio entre 80 a 90g. A casca que envolve a castanha é consideravelmente espessa (parede entre 8 a 10 mm) e fibrosa (Figura 2).

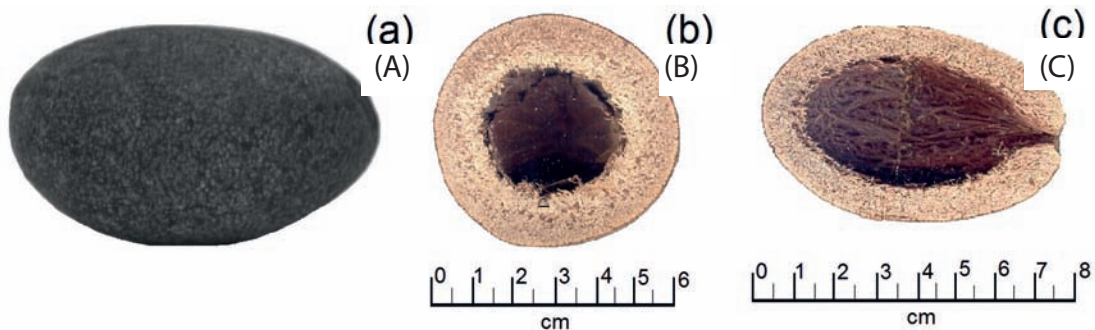


Figura 2. A) Fruto intacto da *Couepia edulis* Prance; visão interna transversal; B) e longitudinal C) da casca.

A espessura da casca é praticamente constante e não depende do tamanho do fruto. Análises realizadas por microscopia eletrônica revelam uma estrutura interna caracterizada por uma matriz com alta concentração de fibras aleatoriamente distribuídas (distribuição isométrica) independentemente da posição observada (Figura 3). Esta matriz é composta principalmente

de celulose e compostos de hemicelulose com traços de proteínas e sílica (ASSIS; PESSOA, 2009). Detalhes microscópicos da estrutura fibrosa indicam a presença de microfibrilas de celulose aderidas a lamelas, o que confere à casca alta resistência mecânica. A avaliação preliminar indicou que, embora fibrosa, em condições naturais, a casca tem uma resposta viscoelástica sob pressão (PESSOA et al., 2004).

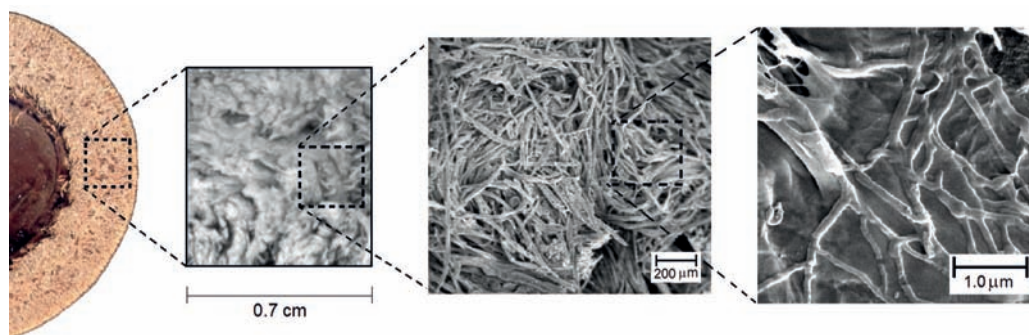


Figura 3. Detalhes microscópicos da distribuição de fibras no interior da casca.

A superfície externa da casca apresenta uma textura de baixa rugosidade caracterizada pela distribuição regular de pequenas protuberâncias de pigmentação clara e fissuras não superiores a 1 mm (Figura 4). A análise perfilométrica conduzida sobre o eixo circular central em 20 amostras indicou uma variação de altura não superior a 0,5 mm, o que pode ser considerado como um perfil regular, já que se tratar de um produto natural.



Figura 4. Aspecto externo da casca da castanha-de-cutia. Pode-se observar pontos salientes de pigmentação clara e pequenas trincas superficiais.

Por aproximação, o fruto bruto da castanha-de-cutia pode ser

considerado um elipsoide. Essa aproximação facilita a obtenção de parâmetros geométricos essenciais para o desenvolvimento da máquina de corte. Neste caso, a esfericidade (também designada circularidade em duas dimensões) define o quanto uma secção transversal aproxima-se de uma “esfera”. Se o fruto é assumido como um elipsoide ideal, conforme a ilustração da Figura 5, a secção central deve apresentar um perfil circular cujo índice de esfericidade é obtido através da razão entre o raio da mínima circunferência circunscrita e o da máxima circunferência inscrita, ou seja $\Sigma = R_c / R_i$. Portanto, a esfericidade não depende apenas da rugosidade superficial, mas principalmente da simetria com respeito ao eixo central. Desta forma, definimos o índice de esfericidade (Σ) como um número não dimensional entre $0 < \Sigma < 1$, sendo que 1 indica o formato de um círculo perfeito.

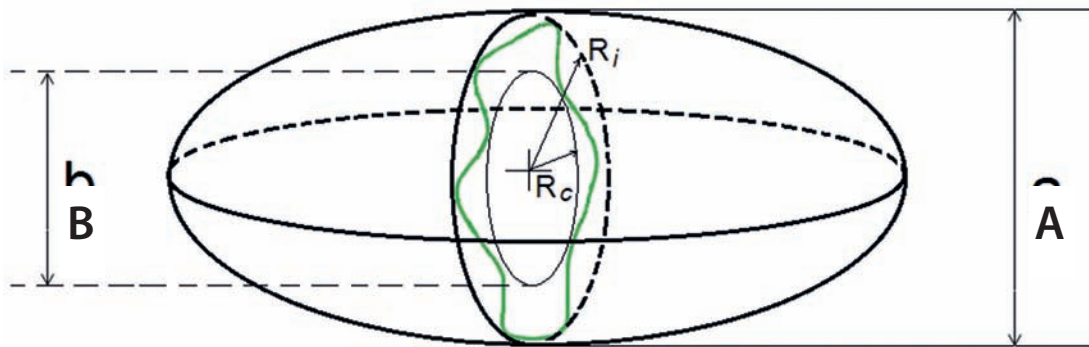


Figura 5. Elipsoide e esquema da secção central. A esfericidade é definida como a razão entre o raio da esfera circunscrita pelo raio da esfera inscrita.

Na análise conduzida em 20 amostras encontramos que a esfericidade é dependente do tamanho do fruto, ou seja, frutos de menores dimensões (perímetros entre 130 a 150 mm) tendem a apresentar uma seção circular mais regular ($\Sigma = 0.46 \pm 0.22$) que os frutos maiores (perímetros de 155 a 180 mm), cuja esfericidade medida foi $\Sigma = 0.28 \pm 0.02$. Esse resultado indica que frutos maiores têm a tendência de ser irregulares, com um formato mais oblongo. Essa característica é importante para o projeto do sistema de corte, considerando que temos por objeto a remoção da amêndoa intacta pelo corte homogêneo da seção central da casca. Análises complementares indicam que as dimensões e o formato da castanha acompanham as características geométricas da casca (Figura 6).

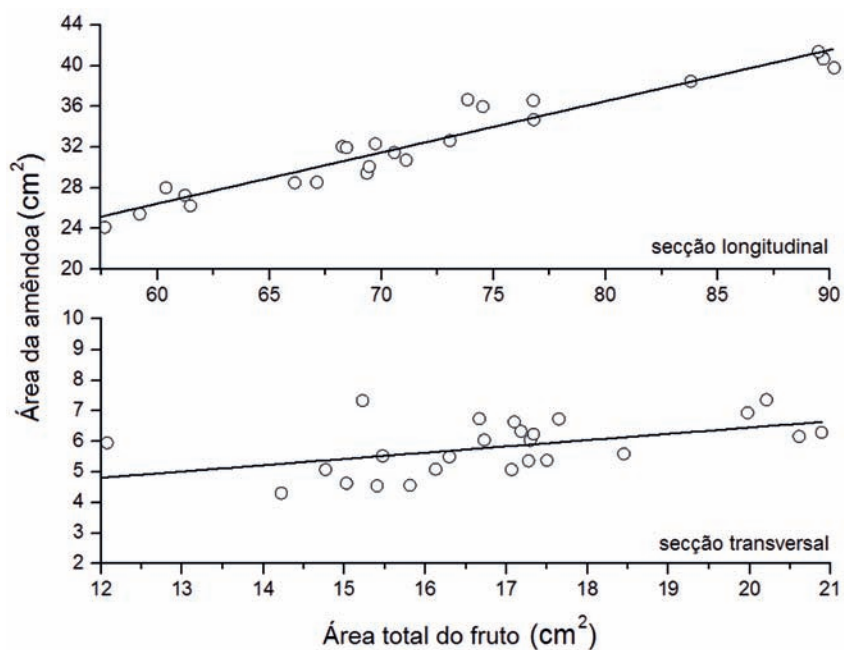


Figura 6. Relação entre as secções transversal e longitudinal da castanha em relação às dimensões do fruto.

Características da Amêndoa

A massa da amêndoa corresponde a não mais de 20% do peso total do fruto (SOUZA et al., 1996) e, considerando as medidas de volume realizadas por análise de imagens (ASSIS; PESSOA, 2009), a amêndoa é envolta por uma rugosa e frágil película, e ocupa um espaço interno de aproximadamente 35% do volume total do fruto (Figura 7). Embora de textura mais branda, a castanha-de-cutia tem sabor próximo da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) sendo consumida *in natura* ou tostada e misturada à farinha de mandioca para a confecção de massa panificada (PRANCE, 1975). A composição média da amêndoa é: óleo (74,1%), água (3,6%), proteína (16,6%) e azoto (2,7%). O óleo extraído das amêndoas é claro, inodoro e utilizado para cozimento; tem coloração clara, é inodoro, composto de gorduras insaturadas – principalmente triacilgliceróis e ácidos graxos (MINETTI; SAMPAIO, 2000), normalmente extraídos por maceração mecânica manual. O óleo da castanha-de-cutia tem uma longa estabilidade, sendo normalmente usado para frituras ou para a confecção de sopas e caldos.

Em análise global do fruto (casca e castanha) realizada pelo método de Kjeldhal em via úmida, podemos caracterizar e comparar as distintas frações constituintes da casca e da castanha conforme exposto na Tabela 1 (ASSIS; PESSOA, 2009).



Figura 7. Aspecto da castanha-de-cutia no interior do fruto. A amêndoa ocupa um volume próximo a 35% de todo o fruto.

Tabela 1. Determinação percentual analítica da matéria seca (MS); da proteína bruta pelo método de Kjeldhal (PB); do teor de fibra em detergente neutro (FDN) e do teor de fibra em detergente ácido (FDA) do fruto da castanha-de-cutia.

Parte do fruto	% MS	% PB (MS)	% FDN (MS)	% FDA (MS)
Casca	92,10	2,1	95,67	84,79
Amêndoa	96,86	10,9	27,67	73,92

Vemos, portanto, que o fruto é composto essencialmente de matéria seca em todas as suas partes, sendo a castanha também altamente fibrosa, com baixo teor proteico e boa solubilidade em meio neutro, o que viabiliza processos de industrialização.

Desenvolvimento do Decortificador

Se considerarmos a amêndoa da castanha-de-cutia como uma importante fonte alimentícia na região da Amazônia e com potencial de expansão e industrialização, além de comercialização em pequena ou média escala local ou regional, o conjunto de dados de caracterização físico-mecânica do fruto permite delinear o desenvolvimento de uma máquina de corte, de pequeno porte e baixa tecnologia, com o objetivo de atender às pequenas comunidades ou cooperativas locais.

Alguns aspectos importantes a serem considerados são que as análises indicam relativa viscoelasticidade da casca, o que indica que a abertura por impacto ou por aplicação de pressão pode não ser efetiva, gerando cortes irregulares ou perda da integridade da amêndoa. Outro importante dado refere-se ao formato geral do fruto, caracterizado por uma esfericidade central com superfície de baixa rugosidade. Esta característica permite que o fruto seja fixado em suas extremidades e rotacionado ao longo de seu eixo de massa. A base do processo de corte consiste então em fixar o fruto nas extremidades através de ajuste mecânico e posicionar a lâmina de corte em sua região central próxima à máxima circularidade. No protótipo desenvolvido, a rotação aplicada é de 175 rpm por meio de um motor elétrico de 1/8 CV. Com o fruto em movimento, a lâmina é gradualmente aproximada gerando uma incisão inicial. O deslocamento de penetração da lâmina se dá em aproximadamente 11 mm, sendo interrompido próximo à amêndoa (PESSOA, 2002). O aspecto geral da máquina de corte está apresentado na Figura 8.

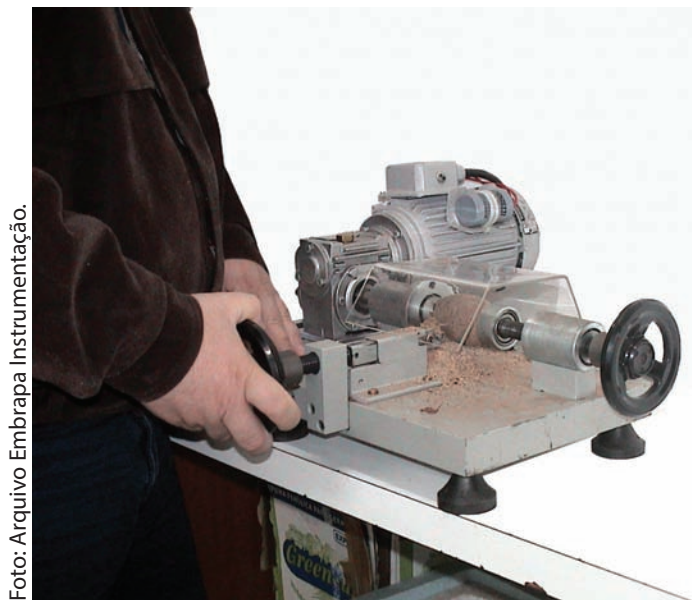


Foto: Arquivo Embrapa Instrumentação.

Figura 8. Protótipo proposto para a remoção da casca da castanha-de-cutia (*Couepia edulis*). O fruto é fixado em suas extremidades e rotacionado ao longo do eixo principal. O operador move a lâmina de corte através de uma rosca de aproximação, sendo a penetração interrompida próxima à amêndoa.

Em uma avaliação prévia de corte realizada em 30 frutos selecionados aleatoriamente, foi possível levantar alguns parâmetros operacionais, resumidamente apresentados na Tabela 2. Os dados indicam que o tempo necessário para a extração de uma amêndoa intacta é dependente da aderência ou não da película ou pele interna (tesla) que envolve a amêndoa. A remoção dessa película, quando fortemente aderente à castanha, envolve uma operação manual adicional, o que praticamente dobra o tempo de extração da amêndoa. Podemos estabelecer que o tempo total de operação envolve as seguintes etapas: i) remoção da casca; ii) separação das partes; iii) remoção da amêndoa e iv) eliminação do endocarpo e da pele interna (tesla). Segundo os dados experimentais, são necessários aproximadamente 50 segundos para as três primeiras etapas e em torno de 60 segundos para a completa remoção da pele interna.

Tabela 2. Resultados experimentais do emprego do protótipo da máquina de corte na remoção da amêndoa da castanha-de-cutia.

Número de frutos	Extração de amêndoas Intactas (%)	Pele aderida à amêndoa (%)	Endocarpo aderido à casca (%)	Necessidade de ferramenta auxiliar (%)*	Tempo Total de Extração (s)	
					Pele aderida à amêndoa	Pele não aderida à amêndoa
30	70	93	100	93	117 ± 47	54 ± 20

*Cunha, chave de fenda, alicate ou lâminas auxiliares.

É importante notar que, para evitar danos na amêndoa, o movimento da lâmina de corte é interrompido em uma posição próxima à amêndoa, fazendo-se então necessário o uso de uma cunha para a separação das duas metades da casca. Após a separação, a pele é exposta. Na maioria dos casos sua breve exposição a uma chama a torna quebradiça e pode ser mais facilmente removida com uma lâmina. Com o uso dessas ferramentas auxiliares, a amêndoa pode ser extraída com total integridade, o que é importante do ponto de vista comercial (Figura 9).

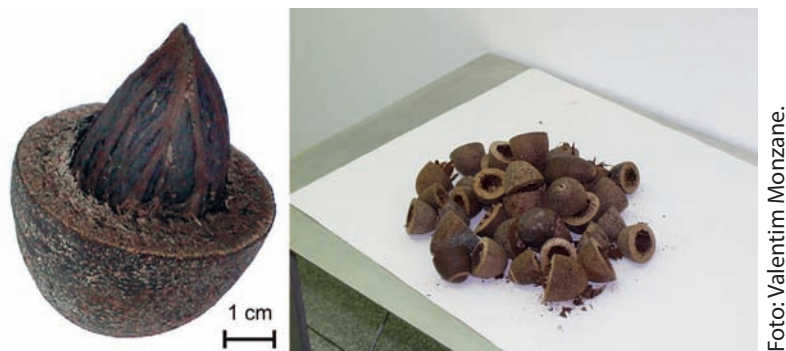


Figura 9. Aspecto da amêndoa com pele aderida após a remoção de metade da casca e cascas após a completa remoção das amêndoas.

4. Considerações finais

O caso do decortificador de castanha-de-cutia exemplificou os fundamentos da pesquisa em instrumentação, que começou com um estudo específico do fruto e teve como objetivo compreender e quantificar as variáveis relevantes e, principalmente, desenvolver no pesquisador uma crença justificada a respeito da solução ao problema enfrentado.

Em seguida, a crença é testada em uma prova de conceito e, se aprovada, consubstanciada em equipamento dedicado, que será testado em escala laboratorial. Nessa fase, o pedido de proteção intelectual já estava em andamento para que os resultados da pesquisa fossem publicados em revistas com revisores *ad hoc*. No contexto da inovação, essas publicações têm o papel de comprovantes que o método foi corretamente desenvolvido e os resultados são coerentes, podendo, portanto, ser utilizadas no processo de negociação com a iniciativa privada.

A fase de prospecção de possíveis parceiros comerciais, e mesmo a de negociação, pode começar antes mesmo da pesquisa, mas, com a solução técnica em mão, o processo assume concretudes indisponíveis nas etapas anteriores.

A metodologia aqui apresentada sugere que todos esses passos sejam administrados na estrutura de um projeto de inovação, observando-se os grupos de processos e as nove áreas de conhecimento da gestão e projetos.

O decortificador aqui apresentado foi resultado de uma demanda externa, registrado junto ao INPI com o código PI0202641-4. Foi desenvolvido para favorecer o desenvolvimento social especialmente na Região Norte e viabilizar a exploração comercial daquela cultura, inibida pela falta de instrumentação adequada para o beneficiamento do fruto.

Referências

A GUIDE to the project management Body of knowledge. 4. ed. Newton Square: Project Management Institute, Inc., 2008. 467 p.

ASSIS, O. B. G.; PESSOA, J. D. C. An Evaluation of Fibrous Structure and Physical Characteristic of Cutia Nut (*Couepia edulis* Prance) Shell. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 39, n. 4, p. 979-984, 2009.

FERREIRA, C. A.; FREITAS, M.; FERREIRA, M. Densidade básica da madeira de plantações comerciais de eucaliptos, na região de Mogi-Guaçu (SP). **IPEF**, Piracicaba, n. 18, p. 107-117, 1979.

IBAMA. **Database of Brazilian Woods**, 2011. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/lpf/madeira/features.php?ID=2&caracteristica=218>>. Acesso em: 12 fev. 2011.

LEANDRO, R. C. **Produção de mudas de castanha de cutia (*Couepia edulis* Prance), utilizando diferentes tipos de estacas e concentração de AIB**. 2007. 49 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas da Amazônia, INPA, 2006.

MINETTI, L. E.; SAMPAIO, P. T. B. Castanha-de-cutia (*Couepia edulis*). In: CLAY, J. W.; SAMPAIO, P.; CLEMENT, C. R. (Org.). **Biodiversidade amazônica, exemplos e estratégias de utilização**. Manaus, Amazonas: INPA; SEBRAE, 2000, p. 110-117.

PRANCE, G. T. The correct name for Castanha-de-cutia (*Couepia edulis* (Prance) Prance – Chrysobalanaceae). **Acta Amazonica**, Manaus, v. 5, n. 2, p.143-145, 1975.

PESSOA, J. D. C. **Extrator de amêndoas de frutos de casca dura**. PI0202641-4, 28 jun. 2002.

PESSOA, J. D. C.; ASSIS, O. B. G.; BRAZ, D. C. Caracterização Morfomecânica para Beneficiamento do Fruto da Castanha-de-Cotia (*Couepia edulis* Prance). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 103-106, 2004.

QUADROS, M. Frutas emergentes. **Revista Agroamazonia**, [S. I.], n. 10, 2003. Disponível em: <<http://www.revistaagroamazonia.com.br>>. Acesso em: 23 Ago. 2010.

SOUSA, A.; SOUSA, N. R.; SILVA, M. E. L. da; NUNES, C. D. M.; CANTO, C.; CRUZ, L. A. A. **Fruteiras da Amazônia**. Brasília: Embrapa-SPI/Manaus; Embrapa-CPAA, 1996.

204 p.

Capítulo 13

Modelagem e Simulação

Paulino Ribeiro Villas-Boas, Silvio Crestana, Adolfo Posadas

1. Introdução

O início da humanidade foi marcado pelo nomadismo e pela sobrevivência por meio da caça e coleta de frutos. Aos poucos nossos antepassados aprenderam a produzir seus próprios alimentos, cultivando plantas e criando animais. O conhecimento de como produzir seus alimentos veio com a observação e experimentação (tentativa e erro) e foi passado de geração a geração. Este foi o início da agricultura e da pecuária na história da humanidade, mas a produção dos alimentos nessa época dependia fortemente de fatores que não podiam ser controlados ou previstos, como o clima.

Com o passar dos anos, os seres humanos desenvolveram ferramentas de trabalho, formas de manejo de solo e cruzamento entre espécies, que culminaram em aumento de produtividade. Ainda assim, apesar dessa evolução, não foi possível prever com precisão a produtividade nem os impactos ambientais causados pelos sistemas agrícolas. Muito menos era possível prever a queda de produção por doenças, pragas ou algum problema climático, como uma seca longa. Nem mesmo em tempos atuais é possível fazer essas previsões com uma precisão razoável.

A explicação para essa dificuldade advém do fato de que os sistemas agrícolas são dinâmicos, não lineares, complexos e abertos. Complexos pela diversidade e sequência de interações entre as partes constituintes: plantas, animais, microrganismos, solo, atmosfera e clima. Abertos por não serem sistemas controláveis: variáveis tais como temperatura e umidade podem variar livremente. As interações entre os elementos de um sistema agrícola ocorrem de forma complexa e não previsível e podem comprometer a geração de biomassa pelas plantas.

Para entender o conceito de sistemas complexos, é necessário definir antes sistemas simples e complicados (AMARAL; OTTINO, 2004). Um sistema simples é composto por apenas um elemento que pode ser descrito por leis da mecânica clássica. Isso não quer dizer que um sistema simples não possa ter dinâmica complexa, ou, em outras palavras, caótica. Um exemplo típico é o do pêndulo duplo (imagine que na ponta de um pêndulo exista outro).

Um sistema complicado é composto por um grande número de elementos regidos por leis bem definidas da mecânica clássica. Todas as partes atuam de forma conjunta para realizar uma função, como é o caso de um avião (aglomerado de mais de 10^6 partes). Uma pequena falha, porém, pode levar o sistema inteiro ao chão, pois ele pode não ser capaz de se adaptar a uma situação inesperada.

Um sistema complexo é formado por inúmeras partes que interagem entre si de acordo com regras que mudam com o tempo, dependem da situação e podem não ser bem compreendidas. Um bando de gansos pode parecer, a princípio, mais simples do que um avião, mas é adaptável ao meio em que vive, migrando quando necessário. A própria revoada de gansos é complexa, pois se auto-organiza alternando repetidamente a liderança sem a necessidade de um líder. Sua adaptação e auto-organização conferem ao bando de gansos um elevado grau de robustez, em que nenhum ganso é essencial para o sucesso da revoada. A conclusão é que o conjunto é muito mais do que a simples soma das partes.

Os sistemas agrícolas são tipicamente complexos, pois estão em constante readaptação ao meio onde são produzidos. Na escassez de algum elemento essencial, as plantas ou animais mudam seu metabolismo para sobreviver, mas a produtividade é comprometida. Se o produtor perceber essa escassez a tempo com análises periódicas, ele pode reverter a situação e garantir grande parte da produção naquele período. Por esta razão, a análise de sistemas agrícolas como um todo é ainda mais complexa por envolver interações entre diferentes sistemas: econômico, social, ambiental e biológico, em diferentes escalas – desde microrganismos do solo até o ecossistema inteiro.

Não existe ainda uma teoria universal para modelar sistemas complexos que leve em conta todos os aspectos, desde a heterogeneidade dos elementos constituintes até as interações com outros sistemas e com o ambiente (CHU et al., 2003). Entretanto, com as devidas simplificações (por exemplo, ignorando os menos importantes) e objetivando um determinado resultado (por exemplo, produtividade ou estoque de carbono no solo), os sistemas complexos podem ser estudados através de três áreas principais (AMARAL; OTTINO, 2004): i) dinâmica não linear e caos, mais detalhes em Sakai (2001); ii) física estatística envolvendo modelos discretos; e iii) teoria de redes complexas (NEWMAN, 2010).

A primeira área trata de modelar as interações entre os elementos de um sistema complexo deterministicamente em termos de redes neurais ou equações diferenciais, que, em grande parte, são não lineares, ou seja, a dinâmica é não linear e caótica. O caos advém do fato de que as equações são extremamente sensíveis às condições iniciais do problema, o que torna a previsão desse tipo de sistema praticamente impossível em longo prazo. Caos neste caso não significa aleatório, pois a evolução do sistema pode ser prevista pelas equações, mas sim que pequenas perturbações nas condições iniciais podem levar a resultados muito diferentes. Um exemplo típico deste tipo de modelagem é o da presa/predador (por exemplo, coelho e raposa), conhecida pelas equações Lotka-Volterra (MAITRA et al., 1971):

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= x(\alpha - \beta y) \\ \frac{dy}{dt} &= -y(\gamma - \delta x)\end{aligned}\tag{1}$$

onde x e y correspondem aos números de presas e de predadores, respectivamente, e α , β , γ e δ são parâmetros do modelo. Assume-se que a presa tem comida infinita e que sua única forma de morte é pelo predador: depende de y e da taxa em que o predador se alimenta de x (termo: $-\beta xy$). As presas crescem a uma taxa α , que depende da sua reprodutibilidade. Já os predadores crescem a uma taxa δ , que não é necessariamente igual à taxa em que consomem as presas. O termo γ está relacionado com a taxa em que os predadores morrem ou migram.

A segunda área – física estatística – descreve os sistemas não em termos de mecânica clássica determinística, mas sim em termos de probabilidades e conjuntos de elementos (REICHL, 2009). Assim, por exemplo, em vez de modelar o movimento de todas as moléculas do ar dentro de uma sala, a física estatística descreve o conjunto inteiro de partículas em termos da probabilidade de se movimentarem em uma dada direção e, através dessa abordagem, consegue extrair propriedades macroscópicas do sistema como a temperatura, energia e pressão. Para resolver problemas desse tipo, a física estatística introduziu o conceito de modelos discretos, indo desde o modelo de Ising para explicar o ferromagnetismo de materiais até autômatos celulares e modelos baseados em agentes. A partir desse tipo de abordagem, a física estatística deu origem a dois importantes conceitos em sistemas complexos: universalidade e escala (STANLEY, 1987). O primeiro conceito está relacionado com a existência de propriedades universais de sistemas complexos que são independentes dos detalhes microscópicos, enquanto que o segundo advém do fato de que um número considerável de fenômenos é observado em sistemas que vão desde partículas elementares até a estrutura

das galáxias, das finanças e da sociologia. A terceira e última área – redes complexas – será explicada em mais detalhes na próxima seção.

Dada a dificuldade de modelar sistemas agrícolas, essas três áreas independentes ou integradas ajudarão a atingir um novo patamar de produção. Após a revolução verde (uso de fertilizantes, defensivos químicos, maquinários e engenharia genética) que garantiu saltos de produtividade nas últimas décadas, a próxima revolução na agricultura e pecuária dependerá da capacidade dos seres humanos em considerar os diversos aspectos que tornam complexos os sistemas agrícolas. A produção agrícola atual é extremamente dependente de recursos minerais naturais finitos (o fósforo, por exemplo) e de outros renováveis, como a água, que se tornarão mais escassos em um futuro não muito distante. A única forma de reverter esse quadro é a utilização racional ou mesmo a reciclagem dos recursos de forma a garantir uma produção mais sustentável econômica, social e ambientalmente. Da mesma forma, o fator social tem de ser levado em consideração para garantir o equilíbrio entre as esferas econômica, social e ambiental. Além disso, há uma crescente preocupação com a demanda por aumento de produção e com a fragilidade dos sistemas agrícolas às mudanças climáticas globais. Uma maneira de resolver esses problemas é por meio do uso das ciências convergentes (nanotecnologia, ciências cognitivas, biotecnologia, e tecnologia da informação) de forma integrada, conforme sugerido por Crestana e Fragalle (2011), e de modelagem e simulação de sistemas complexos. O uso de modelagem e simulação, com modelos mais precisos dos sistemas agrícolas, permitirá avaliar impactos nas três esferas ao simular diferentes cenários, como, por exemplo, a adoção do sistema integrado de lavoura, pecuária e floresta.

Este capítulo traz avanços recentes na área de modelagem e simulação de sistemas agrícolas em consonância com o uso de instrumentação. Serão apresentados neste capítulo estudos de caso de modelagem e simulação de variados fenômenos complexos na agricultura, utilizando-se redes complexas, teoria de caos, fractal, multifractal e *wavelet* multifractal.

2. Redes complexas

Redes complexas são representações abstratas de sistemas complexos (AMARAL; OTTINO, 2004) e também podem ser representadas como grafos (NEWMAN, 2010). Correspondem a um conjunto de elementos – denominados vértices ou nós – conectados por algum tipo de interação, denominados arcos ou arestas. Os termos “vértices” e “nós” podem ser usados indistintamente, enquanto que arestas e arcos possuem significados diferentes. Arcos são usados para identificar interações que possuam algum sentido definido, como a relação de predação nas cadeias alimentares. Arestas são usadas quando não há sentido definido, como no caso de redes de colaboração

científica, em que pesquisadores estão conectados se forem coautores em artigos publicados.

Devido à sua generalidade, redes complexas podem ser usadas para representar inúmeros tipos de sistemas em diferentes escalas, desde a expressão gênica durante interações patógeno/hospedeiro em plantas ou animais até a propagação de pragas ou doenças entre pomares de um país ou continente. Uma vez que o sistema de interesse seja representado como rede complexa, sua estrutura pode revelar propriedades importantes, tais como: efeito pequeno-mundo, distribuição de graus independentemente de escala, alta coesão entre os vértices, hierarquia entre os vértices e modularidade, entre outras (NEWMAN, 2010). O efeito pequeno-mundo implica que a distância entre vértices varia com o logaritmo do tamanho da rede, indicando, por exemplo, que a transmissão de uma doença em um pomar precisa de apenas poucos passos para atingir um número considerável de plantas. A distribuição de graus dos vértices (grau de um vértice é o número de conexões com os vizinhos) ser livre de escala está relacionada com a existência de concentradores de conexões – vértices importantes para o funcionamento da rede, que, se removidos, podem levar à desestabilização de todo o sistema (por exemplo, a eliminação dos concentradores dentro de um pomar pode impedir a evolução de uma determinada doença).

A vantagem em utilizar redes complexas é capturar melhor a arquitetura dos sistemas complexos: a heterogeneidade das interações entre os elementos. Sem o uso de redes complexas, assume-se que todos os elementos estão conectados entre si ou conforme a estrutura aleatória ou regular como a de uma grade, em que cada elemento está conectado com o vizinho de cima, de baixo, da esquerda e da direita. Além disso, a representação por redes complexas é apenas uma formulação matemática que define o padrão de interação entre os vértices e serve ainda de estrutura para executar dinâmicas não lineares, como a propagação de doenças, e estocásticas, como a evolução de modelos baseados em agentes. Em outras palavras, a teoria das redes complexas é mais geral e engloba dinâmica não linear e física estatística.

Além da caracterização da arquitetura das redes complexas que pode ajudar a encontrar propriedades importantes antes desconhecidas, este tipo de representação permite estudar com melhor definição processos que nelas ocorram, como a propagação de doenças, resiliência do sistema em relação a perturbações, percolação (por exemplo, lixiviação de nutrientes no solo), sincronização, entre outros.

2.1 Estudo de caso: invasão biológica em solos

O solo é formado por parte mineral, orgânica, água e gases (CO_2 , O_2 , N_2 , entre outros) e é considerado um dos mais importantes reservatórios de

carbono do planeta, além de servir de substrato para o desenvolvimento de toda a diversidade biológica terrestre (BRONICK; LAL, 2005). Sua estrutura é heterogênea e pode ser compreendido como meio poroso, com poros de diversos tamanhos e formatos. Extrair uma representação confiável da estrutura dos poros de um solo sem danificá-lo é uma tarefa difícil, pois requer cuidado na extração de um bloco e no transporte, e medida não destrutiva. Uma forma de realizar uma medida não destrutiva é através da tomografia computadorizada por raios X (VAZ et al., 1992). Ao varrer o bloco de solo, são obtidas imagens correspondentes a diferentes fatias do solo. Com algoritmos de reconstrução, conforme descrito em Perez-Reche et al. (2009), uma representação 3D da estrutura dos poros do bloco pode ser construída (Figura 1).

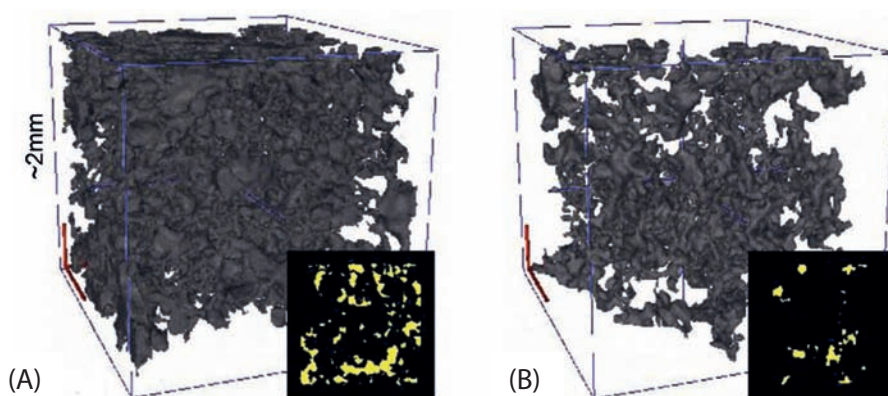


Figura 1. Reconstrução 3D dos poros de dois tipos de solos: (A) não compactado ($1,2 \text{ Mg m}^{-3}$) e (B) densamente compactado ($1,4 \text{ Mg m}^{-3}$). Em cinza, estão as reconstruções 3D dos poros. No canto inferior à direita de cada reconstrução, está uma foto do meio do bloco de cada solo, onde em amarelo são representados os espaços vazios. Poros com volume inferior a 10^4 voxels (1 voxel é igual ao volume de um cubo de lado 1 pixel) foram descartados para melhorar a visualização e a análise (1 pixel corresponde a $74 \mu\text{m}$) (PEREZ-RECHE et al., 2009).

A rede de poros é construída a partir do esqueleto da estrutura dos espaços vazios da Figura 1. O esqueleto de um objeto é sua parte mais central, representada por uma curva equidistante da borda, que pode ser obtida por um algoritmo de afinamento (VIANA et al., 2009). Tal estrutura guarda todos os atributos topológicos da forma original, como ramificações e ciclos. Pode inclusive guardar informação do volume correspondente. A partir do esqueleto de um objeto, a rede complexa associada é construída da seguinte forma: vértices são as terminações e os pontos de intersecção de ramos, enquanto as arestas são os ramos que ligam dois vértices (também chamado de canal). As redes correspondentes às reconstruções 3D dos dois tipos de solos podem ser visualizadas na Figura 2.

As redes apresentadas na Figura 2 são representações matemáticas da arquitetura dos poros e podem servir de modelos para estudar e avaliar processos de transporte no solo, como infiltração de água, transporte de nutrientes e defensivos químicos, além de invasão de microrganismos. O último é o tema deste estudo de caso.

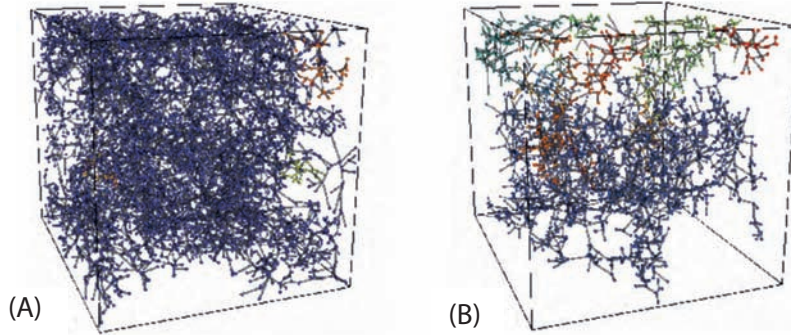


Figura 2. Redes construídas a partir das reconstruções 3D dos solos (A) não compactado e (B) densamente compactado mostrados na Figura 1. A rede (A) possui 10.316 vértices e 11.502 arestas no total, enquanto que a rede (B), 3.612 vértices e 3.846 arestas no total. As cores na figura indicam diferentes componentes conectados (há, pelo menos, um caminho possível entre qualquer um dos vértices para todos os outros), sendo que em azul está o maior deles (PEREZ-RECHE et al., 2009).

A forma como as redes aparecem na Figura 2 não é adequada para se estudar processos em que nelas ocorram, porque, se um processo começar em um dos menores componentes, ele não evoluirá para os outros componentes. Desta forma, é necessário utilizar apenas o maior componente de cada rede (representado em azul em (a) e (b) da Figura 2), que é a representação mais geral de cada tipo de solo. O maior componente da rede do solo não compactado possui 10.183 vértices e 11.369 arestas, enquanto que o maior componente do outro solo ficou com 2.613 vértices e 2.823 arestas. No primeiro caso, a redução foi pequena devido à natureza do tipo de solo (abundância de espaços vazios no solo). Já no segundo caso, a densidade do solo é tão grande que limitou a quantidade de poros no solo, que, por conseguinte, levou a uma redução das conexões entre os poros. Somente com uma análise da arquitetura das duas redes da Figura 2 é possível imaginar que microrganismos terão mais dificuldade de deslocamento dentro do solo densamente compactado.

Para avaliar a invasão de um tipo de microrganismo nos poros de um solo, vamos utilizar como exemplo a expansão de uma colônia de fungos a partir de um vértice arbitrário com uma quantidade fixa de nutrientes. Uma vez ocupado um vértice i , o fungo pode ocupar qualquer um de seus vizinhos j , menos os que já estão ocupados, com probabilidade P_{ij} que depende do

comprimento e do diâmetro do canal ij . Assumimos que o movimento do fungo dentro de um canal é um processo de Poisson, de forma que a probabilidade $dP_{ij}(t)$ de o fungo ocupar o vértice j partindo de i , passando pelo canal ij de comprimento L_{ij} em um intervalo de tempo infinitesimal entre t e $t+dt$ é (GILLESPIE, 1991) $dP_{ij}(t) = 1 - P_{ij}(t) \beta_{ij} dt$, cuja solução é $P_{ij}(t) = 1 - e^{-\beta_{ij}t}$, onde β_{ij} é a taxa de invasão do canal ij . O parâmetro β_{ij} depende das características do canal ij e da velocidade v_{ij} de deslocamento do fungo nesse canal e pode ser estimado por v_{ij}/L_{ij} . Para $t \rightarrow \infty$, a probabilidade $P_{ij}(t)$ tende a 1, implicando que o vértice j será ocupado após um tempo muito longo, o que não é realista, pois o fungo pode ter quantidade limitada de nutrientes dentro do canal e um limite de tempo de vida. Assim, assumimos que o fungo tem um tempo limite τ_{ij} para atravessar o canal ij . Outra suposição necessária é que o tempo seja inicializado toda vez que o fungo coloniza um vértice desocupado, pois a quantidade de nutrientes disponíveis é igual em todos os canais. Nessas circunstâncias, a probabilidade de invasão do vértice j a partir de i em longos períodos de tempo é:

$$T_{ij} = 1 - e^{-v_{ij}\tau_{ij}/L_{ij}} \quad (2)$$

A equação acima – também conhecida como transmissibilidade – pode ainda ser simplificada se assumirmos que v_{ij} e τ_{ij} são iguais para todos os canais ij ; portanto, podemos fazer $k = v_{ij} \tau_{ij}$. A suposição anterior é justificada pelo fato de que a velocidade de deslocamento do fungo e a quantidade de nutrientes não devem variar muito em função do canal. O parâmetro k dá uma ideia da chance de sucesso de o fungo atravessar um determinado canal. Assim, se $L_{ij} > k$, a probabilidade de o fungo atravessar o canal ij é baixa; se $L_{ij} < k$, a probabilidade é alta. O diâmetro do canal pode ser outro fator que impeça ou dificulte o deslocamento do fungo no solo. Vamos assumir que exista um diâmetro crítico ϕ_* , tal que o fungo não consiga atravessar o canal. A equação (2) pode então ser reescrita da seguinte forma:

$$T_{ij} = \begin{cases} 1 - e^{-k/L_{ij}} & \text{se } \phi_{ij}^{\min} > \phi_* \\ 0 & \text{se } \phi_{ij}^{\min} < \phi_* \end{cases} \quad (3)$$

A equação anterior pode ser modelada como um processo de propagação de doenças do tipo suscetível-infectado-recuperado (do inglês SIR), que, por sua vez, pode ser mapeado em um problema de percolação de conexão de arestas (GRASSBERGER, 1983), na qual a probabilidade de conexão é dada pela transmissibilidade da equação (3). Este tipo de problema apresenta transição de fase em função do parâmetro k , em que a probabilidade de invasão P_{inv} é 0 se $k < kc$ ou 1 se $k > kc$. A probabilidade de invasão P_{inv} é a porcentagem de vértices ocupados durante a evolução da

invasão do microrganismo. Os resultados da simulação podem ser visualizados na Figura 3.

A rede construída a partir do solo mais densamente compactado é mais resistente à invasão do fungo do que a outra rede (Figura 3), devido ao valor mais elevado de kc (transição de $P_{inv} \simeq 0$ para um valor finito, próximo de 1). Esse resultado é uma consequência da estrutura das redes. Na Figura 3(a) é mostrada ainda a evolução da invasão caso a transmissibilidade fosse homogênea, considerando $\phi_* = 0$. Em ambos os tipos de solos, a transmissibilidade homogênea levou a uma redução no valor de kc , indicando que a estrutura heterogênea confere um elevado grau de resiliência quanto à expansão do fungo. Para $\phi_* \neq 0$, Figura 3(b) e (c), o valor de kc aumenta para valores crescentes de ϕ_* , e, portanto, as redes se tornam mais resistentes à invasão do fungo. Isso ocorre porque, quanto maior o valor de ϕ_* , menos canais disponíveis para deslocamento do fungo haverá, e, assim, mais difícil a invasão pelo fungo.

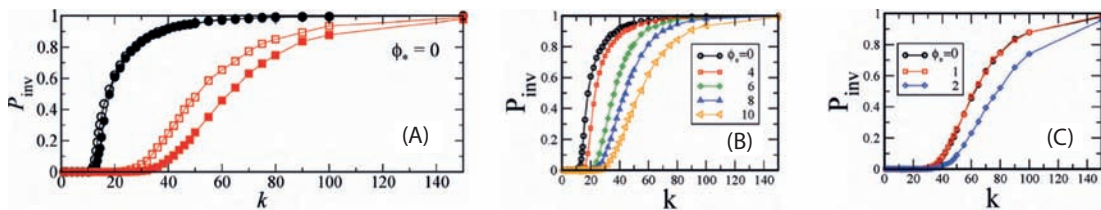


Figura 3. Probabilidade de invasão P_{inv} em função do parâmetro k (em pixels). Apenas para comparação, em (A) são mostrados os resultados para P_{inv} para os dois tipos de solos: não compactado (círculo preto) e densamente compactado (quadrado vermelho) em duas situações: transmissibilidade calculada pela equação (2) (símbolos fechados) e transmissibilidade homogênea (média de T_{ij}) (símbolos abertos). Em (B) e (C) estão os resultados das simulações para limiares diferentes de ϕ_* para os solos não compactado e densamente compactado, respectivamente (PEREZ-RECHE et al., 2009).

3. Técnica multifractal

A equação básica da teoria fractal expressa a relação entre o número e o tamanho dos objetos fractais (FEDER, 1988), $N(L) \sim L^D$, sendo $N(L)$ o número de objetos, L a escala e D a dimensão fractal. A técnica de *box counting* é usada para estimar as propriedades de escalamento do conjunto fractal cobrindo a medida com caixas de tamanho L e contando o número de caixas que contêm pelo menos um pixel que representa o objeto em estudo:

$$D = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\log N(L)}{\log(1/L)}, \quad (4)$$

onde D é conhecido como a dimensão fractal. A desvantagem da técnica de *box counting* é que o processo não considera a quantidade da massa dentro de uma caixa e, por isso, não é capaz de resolver a distribuição de áreas com concentrações altas ou baixas da massa, também conhecidas como singularidades. Um modo de quantificar singularidades em uma distribuição é estimando a probabilidade de massa na i -ésima caixa como, $P_i = N_i / N_T$, onde N_i é o número de pixels que contêm massa e N_T é a massa total do sistema. Para sistemas heterogêneos ou não uniformes a probabilidade P_i dentro da i -ésima região varia como, $P_i(L) \sim L^{\alpha_i}$, onde α_i é o expoente "Lipschitz-Holder" ou *singularity strength*, que caracteriza o escalamento na i -ésima região ou posição espacial (FEDER, 1988). Semelhante valor de α_i pode ser encontrado em posições diferentes em um espaço euclidiano. O número de caixas $N(\alpha)$ onde a probabilidade P_i tem *singularity strengths* entre α e $\alpha + d\alpha$ é encontrado escalar como (CHHABRA; JENSEN, 1989; HALSEY et al., 1986):

$$N(\alpha) \sim L^{f(\alpha)}, \quad (5)$$

onde $f(\alpha)$ pode ser definido como a dimensão fractal do conjunto de caixas com singularidades α . O expoente a pode variar no intervalo $[-\infty, \infty]$, e $f(\alpha)$ é normalmente uma simples função côncava com um máximo em $df(\alpha(q))/d\alpha(q) = 0$, onde q é α ordem de momento de uma distribuição. Assim, quando $q=0$, f_{max} é igual a *box counting* ou dimensão de capacidade, D_0 (GOUYET, 1996; VIKSEC, 1992).

O conjunto multifractal também pode ser caracterizado sob a base das dimensões generalizadas, D_q , de momento de ordem q -ésima de uma distribuição, definido como (HENTSCHEL; PROCACCIA, 1983):

$$D_q = \frac{1}{q-1} \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\log \mu(q, L)}{\log L}, \quad (6)$$

onde $\mu(q, L)$ é a função de partição definida como (CHHABRA; JENSEN, 1989):

$$\mu(q, L) = \sum_{i=1}^{N(L)} P_i^q(L). \quad (7)$$

A dimensão generalizada D_q é uma função monótona decrescente para todos os valores reais de q dentro do intervalo $[-\infty, \infty]$. Quando $q < 0$, μ acentua regiões na distribuição com menos concentração de uma medida, entretanto o contrário é verdadeiro para $q > 0$ (CHHABRA; JENSEN, 1989).

A função de partição escala como $\mu(q, L) \sim L^{\tau(q)}$, onde $\tau(q)$ é o expoente de massa de q -ésima ordem definida como (HALSEY et al., 1986; VIKSEC, 1992), $\tau(q) = (q-1) D_q$, sendo D_q a dimensão fractal generalizada (HENTSCHEL; PROCACCIA, 1983). A conexão entre os expoentes de potência $f(\alpha)$ e $\tau(q)$ é feita pela transformação de Legendre (CALLEN, 1985; CHHABRA; JENSEN, 1989; HALSEY et al., 1986):

$$f(\alpha(q)) = q\alpha(q) - \tau(q)$$

$$\alpha(q) = \frac{d\tau(q)}{dq}. \quad (8)$$

O espectro multifractal $f(\alpha)$ e as dimensões generalizadas D_q contêm informações semelhantes, ambas caracterizam os entretécidos ensembles estatísticos dos fractais de dimensão $f(\alpha_i)$. Em cada i -ésimo fractal, a observável P_i escala com o expoente Lipschitz-Holder, α_i . Ao contrário de D_q , que é associado à geometria do sistema, o espectro multifractal $f(\alpha)$ associa-se a parâmetros termodinâmicos do sistema, sendo f e α a entropia e a energia interna do sistema respectivamente (CHHABRA; JENSEN, 1989). Assim, o espectro multifractal $f(\alpha)$ tem a capacidade de descrever fisicamente qualquer sistema em estudo.

As dimensões generalizadas para $q=0$, $q=1$ e $q=2$ são conhecidas como D_0 , D_1 e D_2 . D_0 é a dimensão de capacidade independente de q e fornece uma informação global (ou média) do sistema (VOSS, 1988). O D_1 é relacionado à informação ou à entropia de Shannon (SHANNON; WEVER, 1949) e quantifica o grau de desordem presente em uma distribuição medindo a forma que a entropia de Shannon (por exemplo, $\sum \mu(L) \log[\mu(L)]$) escala quando o L tende a 0. Segundo Gouyet (1996) e Andraud et al. (1994, 1997) para uma medida $\mu \in [0,1]$, o valor de D_1 está no intervalo $0 < D_1 < 1$. Um valor de D_1 próximo a 1.0 caracteriza um sistema uniformemente distribuído através de todas as escalas, enquanto que um valor de D_1 perto de 0 reflete um subconjunto de escalas na qual as irregularidades estão concentradas. O D_2 associa-se matematicamente à função de correlação (GRASSBERGER; PROCACCIA, 1983) e computa a correlação de medidas contidas em intervalos de tamanho L . A relação entre D_0 , D_1 , e D_2 é $D_2 \leq D_1 \leq D_0$, onde a igualdade $D_0 = D_1 = D_2$ somente ocorre se o fractal for estatística ou exatamente autossimilar e homogêneo (KORVIN, 1992).

3.1 Formalismo multifractal baseado na Transformada Wavelet Módulo Máximo (WTMM)

Aqui se mostra o procedimento usado no cálculo do espectro de singularidades de sinais experimentais a partir do método WTMM. Uma descrição detalhada do método WTMM pode ser encontrada no trabalho de Arneodo (1996).

A análise de dados de séries de tempo é de grande importância para a caracterização, quantificação, modelagem e previsão de muitos fenômenos naturais, como precipitação de chuvas, temperaturas de superfície do mar, movimento do lençol freático, contaminação do ar, da água e do

solo, entre outros. A grande maioria destas séries representa sistemas não lineares e é de caráter estocástico, apresentando, além disso, singularidades em seus espectros através do tempo. As ferramentas clássicas como a série de Taylor ou as séries de Fourier são incapazes de descrevê-las. Por exemplo, as funções $f(t)$ tipicamente estudadas em análises matemáticas são contínuas e possuem derivadas contínuas. Sendo assim, elas podem ser aproximadas na vizinhança de algum tempo t_i em uma série de Taylor ou em uma série de potência da forma:

$$f(t) = a_0 + a_1(t - t_i) + a_2(t - t_i)^2 + a_3(t - t_i)^3 + \dots \quad (9)$$

Para regiões pequenas em torno de t_i , somente os primeiros termos da expansão (9) são necessários para uma aproximação da função $f(t)$. Ao contrário, a maioria das séries de tempo encontradas em aplicações da “vida diária” é bastante ruidosa, como o exemplo da Figura 4. Assim, em quase todos seus pontos no tempo, elas não podem ser aproximadas, em poucos termos, nem por uma série de Taylor nem por uma série de Fourier. Contudo, muitas séries empíricas ou experimentais possuem característica fractal, por exemplo, para algum tempo t_i , as séries $f(t)$ apresentam comportamento *singular*. Isto é, para aqueles tempos t_i , o sinal tem componentes com potências não inteiras do tempo, os quais aparecem com características do tipo “passo” ou “chapéu”, tipo delta de Dirac, as quais são denominadas de *singularidades* do sinal (Figura 4).

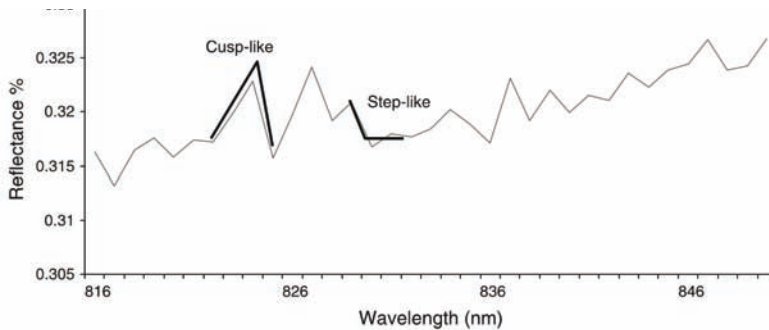


Figura 4. Exemplo do sinal heterogêneo do espectro da reflectância onde são mostrados dois tipos de singularidade com características de *cusp-like* e *step-like* (CHAVEZ et al., 2012).

Para analisar as séries temporais, como as da Figura 4, a equação (9) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$f(t) = a_0 + a_1(t - t_i) + a_2(t - t_i)^2 + a_3(t - t_i)^3 + \dots + a_h(t - t_i)^{h_i}, \quad (10)$$

onde t está dentro de uma pequena vizinhança de t_i , e h_i é um número inteiro que quantifica a singularidade não local de $f(t)$ em $t=t_i$. Nos sinais com característica fractal, a pergunta imediata é: como quantificar a propriedade fractal destes sinais? O primeiro problema é encontrar um conjunto de singularidades localizadas no tempo t_i e estimar o valor de h para cada t_i .

A transformada de Fourier assume sinais estacionários nas escalas de interesse no tempo, enquanto que a transformada wavelet determina o conteúdo da frequência do sinal como função do tempo. Na transformada de Fourier determinam-se os coeficientes que melhor aproximam a função $f(t)$ como uma soma de senos e cossenos. Similarmente, na transformada wavelet, aproxima-se a função $f(t)$ como a soma de funções bases com pesos apropriados. As bases na transformada wavelet são funções que, como nos senos ou cossenos, podem ser consideradas em diferentes frequências, mas diferentemente dos senos e cossenos, são localizadas no tempo e estão trasladadas ao longo do sinal. Um exemplo de função base wavelet é (Figura 5):

$$G'(t, a, b) = \frac{a}{(2\pi)^{-1/2}} (t - b) e^{-\frac{(t-b)^2}{2a^2}}, \quad (11)$$

onde $G'(t, a, b)$ é a primeira derivada da função Gaussiana, a é um parâmetro inverso à frequência e b é a localização no tempo. Então, determinam-se os coeficientes da transformada wavelet fazendo a convolução da função $f(t)$ com $G'(t, a, b)$. Além disso, sendo capaz de tratar sinais não estacionários, a transformada wavelet facilmente remove os polinômios que poderiam contribuir para “mascarar” as singularidades ou o comportamento fractal do sinal.

Para ilustrar este fato, consideramos um sinal onde a variável t pode ser expandida na vizinhança de t_i , como uma série da forma (10). Em uma análise fractal, queremos medir h_i , mas para valores pequenos de $t-t_i$, as “tendências” $(t-t_i)^k$ com $k < h_i$ dominarão a soma. Então, de maneira ideal, queremos remover todos os termos $(t-t_i)^k$ para o qual $k < h_i$. Fazendo a convolução de $f(t)$ com uma função wavelet apropriada, podem ser levados a zero todos os coeficientes que poderiam surgir da contribuição de tais polinômios (Arneodo, 1996).

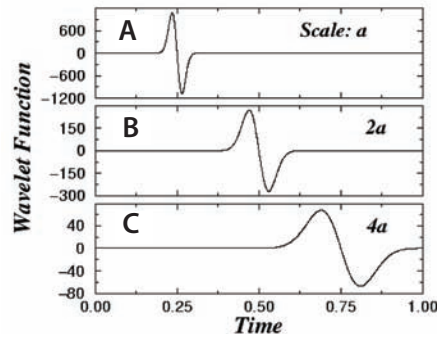


Figura 5. Função *wavelet* em diferentes escalas e posições. Podemos considerar, como a função *wavelet*, a primeira derivada da função Gaussiana e representá-la em (A) centrada no ponto $b = 0.25$ e na escala $a = 0.015$, (B) centrada na posição $b = 0.5$ e escala $2a$ e (C) centrada na posição $b = 0.75$ e escala $4a$. Notamos que o *wavelet* toma valores significativamente diferentes de zero somente para pequenos intervalos.

Outra propriedade interessante da transformada *wavelet* é que os coeficientes de valores máximos da transformada (WTMM) são pequenas frações do número total de coeficientes, mas o suficiente para codificar a informação contida no sinal da equação (11). Além disso, quando se segue uma linha de máximos das escalas mais baixas às mais altas, estamos seguindo a mesma singularidade. Este fato permite calcular h_i seguindo uma lei de potências que ajuste adequadamente os coeficientes da transformada *wavelet* ao longo da linha de máximos (STRUZIK, 2000). Se o sistema possui um valor só de h_i , o sistema é fractal e, se pelo contrário, h_i pode tomar muitos valores diferentes, neste caso a série tem característica *multifractal* (MANDELBROT, 1982; STANLEY; MEAKIN, 1988).

3.2. Aplicações em solos

3.2.1 Aplicações da teoria *multifractal* no manejo de solos: caracterização do comportamento da estrutura física em solos de mata, cultivados e não cultivados

Amostras de solos foram coletadas na Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, PR, pela professora Maria de Fátima Guimarães (UEL) e pelo Dr. Boulet (França), sendo um Latossolo Vermelho Distroférico. A área cultivada corresponde às culturas anuais em sistema convencional de

manejo, sendo que há pelo menos 30 anos é cultivada com a sequência: arado de disco, grade pesada e grade niveladora. A amostragem foi realizada logo após o preparo. Já a área de controle é uma área de mata nativa do campus da Universidade.

As amostras de solos foram retiradas do campo através de uma trincheira de 1,0 m de profundidade, aberta no solo com caixas ou latas de Kubiena, confeccionadas em chapas metálicas de ferro galvanizado. Para a análise multifractal, foram utilizadas amostras de solo de 0 a 20 cm e de 20 a 40 cm das quais foram feitas lâminas delgadas. As Figuras 6 e 7 mostram respectivamente imagens dos solos de 0 a 20 cm e as correspondentes lâminas delgadas. Para fazer as lâminas, as amostras foram secas ao ar livre até adquirirem peso constante, e posteriormente em estufa. Depois de secas, as amostras foram impregnadas com resina, e, para facilitar a impregnação pela resina, diminuiu-se a viscosidade e procedeu-se a impregnação em ambiente a vácuo. Assim, seguindo o trabalho publicado por Ringrose-Voase (1996) foram feitas lâminas delgadas de aproximadamente 25 μm de espessura, as quais foram processadas e digitalizadas para se obter finalmente a distribuição de poros da amostra de solo como o apresentado na Figura 7.

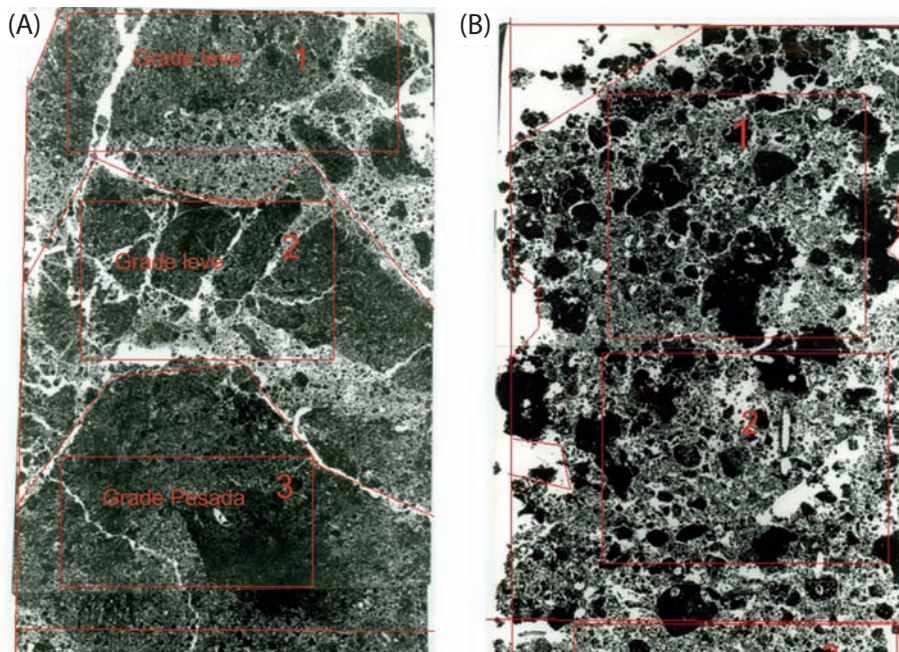


Figura 6. A imagem do lado esquerdo (A) representa o solo cultivado e a do lado direito (B), o solo de mata; ambos de 0 a 20 cm de profundidade, sendo que os quadros com números representam as áreas escolhidas para a análise.

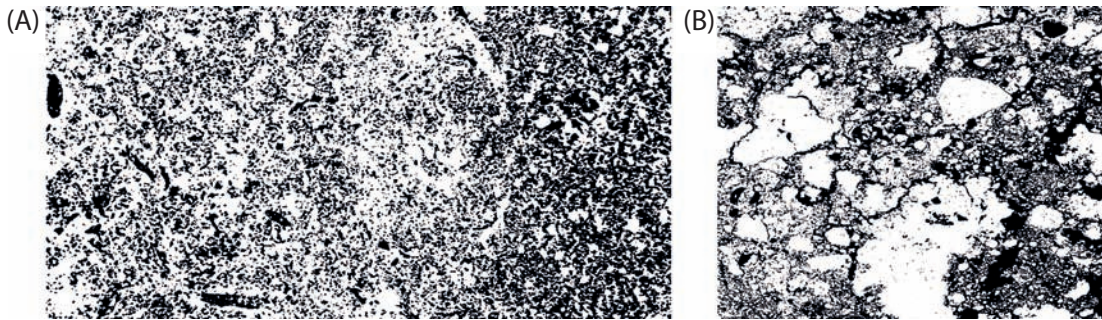


Figura 7. Lâminas delgadas representando as distribuições de poros de um solo cultivado (A) e não cultivado (B) obtidas a partir da Figura 6(A) e (B), respectivamente, de 0 a 20 cm de profundidade.

3.2.1.1 Análise multifractal

A determinação dos parâmetros multifractais foi realizada seguindo o método proposto por Chhabra e Jensen (1989) e implementado por Posadas et al. (2001, 2003, 2005) usando o programa Multifractal Analysis & Scaling System (MASS¹). A distribuição de tamanho de poros foi avaliada dentro de intervalos de tamanhos L , sendo L as escalas nas quais o sistema tem comportamento multifractal e para momentos estatísticos q diferentes da distribuição. A medida $\mu_i(q, L)$ (distribuição de poros) foi normalizada de acordo com Posadas et al. (2003):

$$\mu_i(q, L) = \frac{P_i^q(L)}{\sum_{i=1}^{N(L)} P_i^q(L)}, \quad (12)$$

onde $P_i(L)$ é a probabilidade de achar uma medida de classe- i (tamanho de poros) no intervalo L . Assim, a distribuição de tamanho de poros foi dividida em intervalos de tamanho L , e μ_i é constituído pela porcentagem de "massa" (poros) contida em cada i -ésimo intervalo. Note-se que, para qualquer valor de q , as medidas normalizadas assumem valores no intervalo $[0, 1]$.

Os parâmetros multifractais $f(q)$ e $\alpha(q)$ associados respectivamente à entropia e energia interna do sistema poroso foram calculados com as seguintes equações (POSADAS et al., 2003):

$$f(q) = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^{N(L)} \mu_i(q, L) \log[\mu_i(q, L)]}{\log L} \quad (13)$$

¹ <http://inrm.cip.cgiar.org>.

$$\alpha(q) = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^{N(L)} \mu_i(q,L) \log[P_i(L)]}{\log L} . \quad (14)$$

Para cada q , valores de $f(q)$ e $\alpha(q)$ foram obtidos, a partir da tangente dos gráficos do numerador das equações (13) e (14) vs $\log L$, e ao longo de todo o intervalo de valores de L considerados (2-250 pixels). Os intervalos de valores de q em que ambas as funções eram lineares, Δq foi selecionado considerando os coeficientes de determinação (R^2) de ambos os ajustes. As funções $f(\alpha(q))$ e $\alpha(q)$ obtidas ao longo de um intervalo Δq (-5 a 5) foram utilizadas para construir os espectros $f(\alpha)$ como uma função implícita de q e de L . (Figura 8).

3.2.1.2 Resultados

A seguir apresentaremos os resultados da análise multifractal obtidos de cada lâmina delgada digitalizada e binarizada, ao longo de todo o perfil de 0 a 40 cm, do solo estudado. As Figuras 8 e 9 apresentam tais resultados, sendo que a Figura 8 apresenta um resultado inédito, em que, pela primeira vez, está sendo descrito o manejo do solo em campo com parâmetros multifractais.

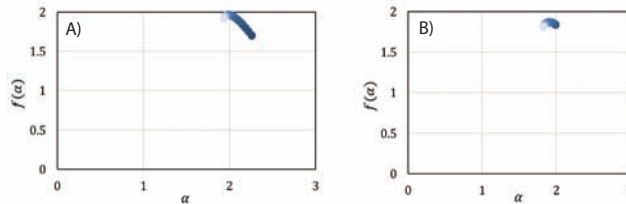


Figura 8. A) Espectro multifractal que descreve a porosidade espacial do solo, da Figura 7a; B) Espectro multifractal que descreve a porosidade espacial do solo, Figura 7b.

De acordo com Posadas et al. (2005), um espectro multifractal, $f(\alpha)$ vs. α , onde $f(\alpha)$ está associada à entropia generalizada e α é a energia interna do sistema. O espectro caracteriza quantitativamente a variabilidade da medida, neste caso a distribuição espacial de poros. A largura do espectro é um indicador de heterogeneidade do sistema. A distância de $\Delta\alpha$ maior sinaliza que o sistema é mais heterogêneo, conseqüentemente mais entrópico e, se a distância é menor, indica que o sistema é menos entrópico, ou seja, mais homogêneo. Baseado nestas características foi realizado uma análise do comportamento dos parâmetros multifractais $f(\alpha)$, α e $\Delta\alpha$, ao longo da profundidade de 0 a 40 cm e comparados os dois tipos de solos, cultivado e mata virgem, como apresentados na Figura 9.

Assim, observamos a capacidade dos parâmetros multifractais de caracterizar de forma eficaz o manejo de solos. No caso estudado fomos capazes de descrever a dinâmica do manejo do solo ao longo da profundidade e como ela varia seguindo as diferentes camadas (perfis) do solo. Fica evidente a potencialidade da ferramenta para caracterizar quantitativamente o manejo de solos *in situ*, usando como indicador associado aos parâmetros multifractais o comportamento dos poros no perfil do solo.

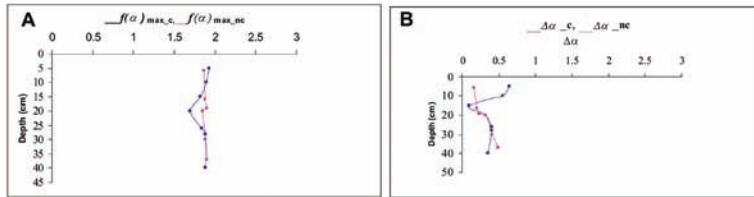


Figura 9. Os gráficos (A) e (B) apresentam os parâmetros multifractais $f(\alpha)_{max}$ e $\Delta\alpha$ como funções da profundidade. As figuras mostram claramente a diferença de comportamento entre a área cultivada e a não cultivada (mata virgem). Também se pode observar uma zona de transição de máxima perturbação entre 10 e 30 cm de profundidade. Depois que os solos atingem o comportamento de “normalidade” (solo não tratado), os gráficos dos solos cultivados e não cultivados se sobrepõem.

3.2.2 Caracterização da dinâmica do fenômeno *fingering* em solos usando imagens por ressonância magnética

Este estudo combina imagens por ressonância magnética (IRM) com a teoria fractal e multifractal para a caracterização da dinâmica do fluxo preferencial em três dimensões, em solos estratificados em laboratório. Para tanto, foi simulado um experimento de solo arenoso de dupla camada preenchida com areia fina e grossa em uma coluna cúbica de dimensões $0,15 \times 0,15 \times 0,15 \text{ m}^3$ (Figura 10b). O sistema assim montado foi colocado em um sistema de imagens por ressonância magnética (IRM) de campo baixo (500 Gauss) (Figura 10a). O processo de infiltração da água através da coluna cúbica de solo foi acompanhado e registrado em condições de estado estacionário pelo sistema de IRM. Doze seções transversais, com uma resolução de volume voxel $0,1 \times 0,1 \times 10 \text{ mm}^3$ cada, foram obtidas (Figura 11) e caracterizadas com a teoria fractal e multifractal, seguindo-se o processo da infiltração da água ao longo da gravidade (POSADAS et al., 2009).

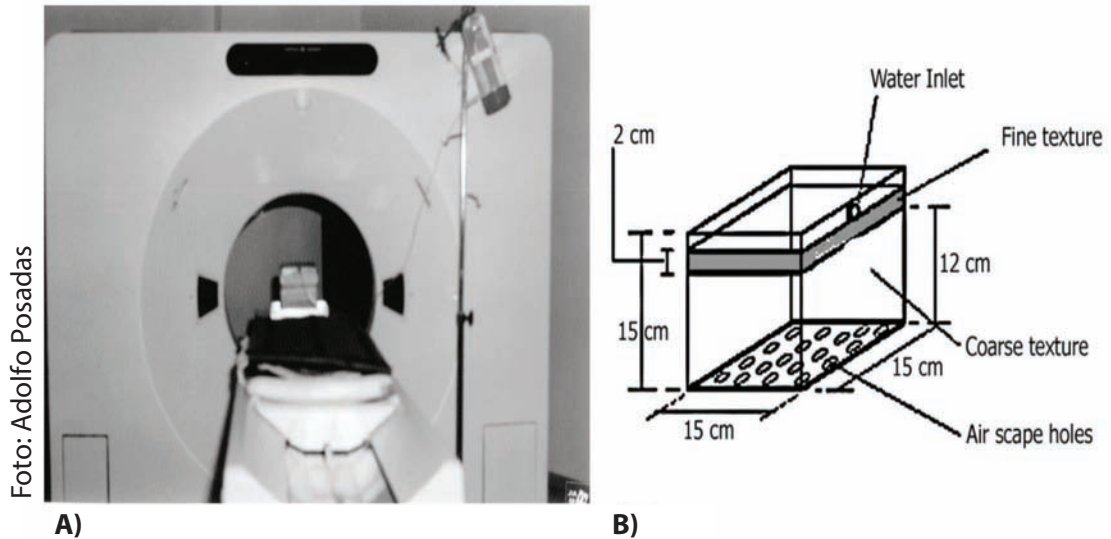


Figura 10. a) Sistema de IMR (laboratório do IFSC-USP) mostrando a coluna cúbica utilizada; b) Desenho da coluna cúbica de solo arenoso de dupla camada (POSADAS et al., 2009).

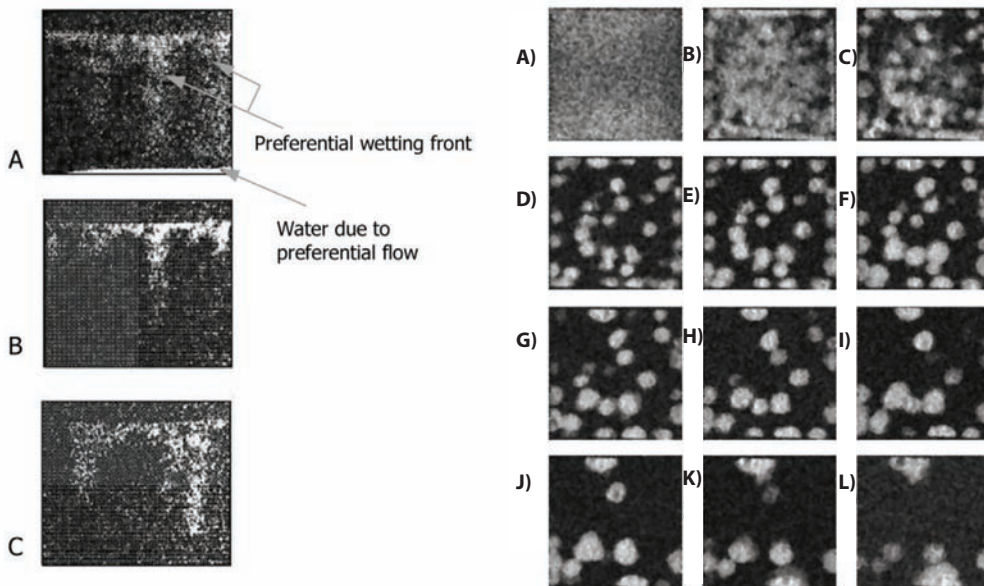


Figura 11. Imagens obtidas com o sistema de IRM. A), B), C) representam três secções verticais do fluxo preferencial em condições estáticas. As partes escuras representam áreas secas (meio poroso não invadido) e o cinza-claro zonas úmidas seguindo caminhos preferenciais. As imagens de A) a L) à direita representam as 12 secções horizontais da coluna cúbica seguindo a gravidade. As áreas em cinza-claro apresentam as zonas úmidas de infiltração da água; A) representa uma secção saturada próxima da superfície da coluna (primeira camada); L) corresponde à última secção (fundo); B) a K) representam secções de situações intermediárias (POSADAS et al., 2009).

3.2.2.1 Análise multifractal

Para a análise multifractal das 12 imagens digitalizadas apresentadas na Figura 11 α -l), foi seguido o mesmo procedimento como descrito na seção 4.2.1, sendo que os valores de L (escala) variaram de $L=8$ (pixels) até $L=80$ (pixels), e os momentos estatísticos Δq de 0,28 a 14,20 (POSADAS et al., 2009).

3.2.2.2 Resultados

A Figura 12 resume a análise multifractal do processo da infiltração preferencial ao longo da coluna cúbica de solo estratificado. O processo de infiltração em toda a camada inicial é lento e uniforme, com uma velocidade vertical constante como uma onda plana (camada inicial na Figura 11 α), na sequência ao longo da força gravitacional.

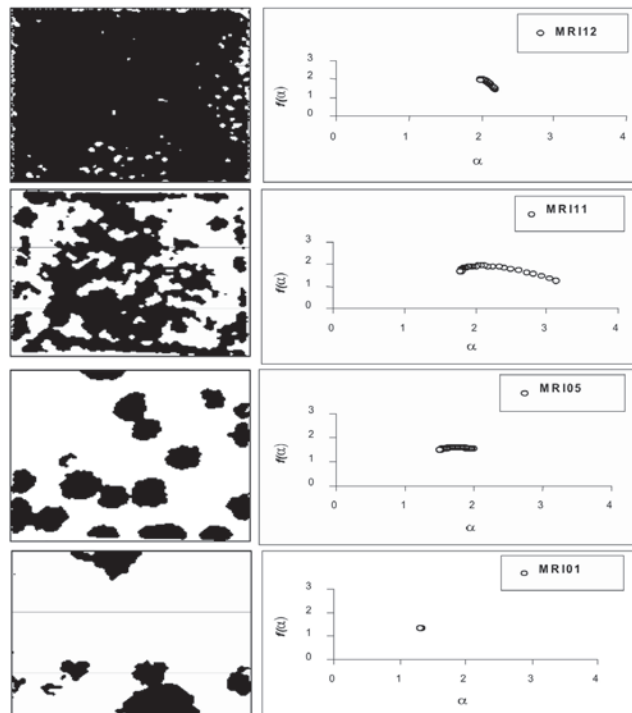


Figura 12. Imagens por ressonância magnética em 3D do fluxo preferencial e seus espectros multifractais seguindo a direção da gravidade (desde o início MRI12 até o final MRI01). O conjunto representa imagens binárias onde as áreas pretas correspondem à água infiltrada, e as áreas brancas a zonas secas (POSADAS et al., 2009).

Logo que a água atravessa a interface entre as camadas finas e grossas, uma instabilidade hidrodinâmica parece dominar o processo de

infiltração, e os *fingers* (fluxo preferencial) começaram a se desenvolver. Isto está representado na primeira camada (topo) da Figura 12, que corresponde a uma secção com elevada heterogeneidade na distribuição de água, o que diminui em direção ao fundo da coluna. Este parece ser um bom descritor das condições de estado estacionário em que as imagens foram obtidas.

A Figura 12 mostra a análise multifractal usada para descrever a heterogeneidade da variabilidade espacial da água em cada secção transversal ao longo do perfil da coluna. Uma inspeção rápida ao longo da coluna indica como é a dinâmica do sistema, mesmo a análise sendo feita em condições de estado estacionário do fluxo, uma condição atingida após 137 s de infiltração. Ele vai desde a frente de molhamento instável, a primeira camada do substrato de textura grossa (fatia b na Figura 11) para uma estabilidade hidrodinâmica na parte inferior (fatia l da Figura 11), passando através das secções intermediárias de comportamento caótico (fatias de c a k na Figura 11). As variações espaciais em todas estas condições estão bem caracterizadas pelo espectro multifractal $f(\alpha)$, como mostrado à direita da Figura 12.

O espectro multifractal é característico de um sistema heterogêneo com variações de ambos os lados do valor máximo. A partir da dimensão de máxima capacidade (D_0) para a esquerda, o espectro descreve o comportamento das áreas onde a água está presente (q positivo). A assimetria para a direita a partir de $\alpha=2$ indica dominação de valores pequenos ou extremamente pequenos de água. Isto é uma indicação da existência de caminhos preferenciais (POSADAS et al., 2009).

Assim, a utilização da teoria de multifractais facilitou a descrição da dinâmica do fluxo preferencial e pode ser usada para prever os resultados em condições reais e para melhorar a precisão dos modelos existentes, como o modelo de invasão de percolação, por exemplo. A combinação destas técnicas abre um novo conjunto de opções que pode ser testado para diferentes tipos de solo e condições de manejo.

3.3. Aplicações ao estudo de pragas em plantas

3.3.1 Detecção de infecção murcha bacteriana provocada por *Ralstonia solanacearum* em batata (*Solanum tuberosum* L.) através da análise multifractal aplicada a dados medidos remotamente

A murcha bacteriana em plantas de batata, causada pela bactéria *Ralstonia solanacearum* raça 3 biovar 2 (R3bv2), afeta a produção de batata em várias regiões do mundo. A doença torna-se perceptível quando extensos danos à safra já ocorreram. Duas experiências em estufa foram conduzidas para testar a capacidade de um método de diagnóstico de detecção remota, apoiado por análises multiespectrais e multifractais do sinal de reflexão

da luz, para detectar alterações morfológicas e fisiológicas em plantas causadas pela infecção. A análise foi realizada utilizando a Transformada Wavelet Modulus Maxima (WTMM), combinada com a análise multifractal (MF) para avaliar a variabilidade dos sinais de alta resolução temporal e espacial, e as propriedades conservadoras dos processos em escalas temporais e espaciais.

3.3.1.1 Experimento

Foram conduzidos dois experimentos em estufas em parcelas separadas no tempo, em Lima, Peru, durante as estações de outono e inverno de 2007. Duas cultivares de batata de resistências diferentes para a *Ralstonia solanacearum* foram testadas: na primeira experiência foram usadas 30 plantas da variedade Canchan, cultivar não resistente, e na segunda experiência foram usadas 30 plantas da variedade Costanera, cultivar resistente. Em ambos os experimentos, tubérculos germinados foram plantados em uma bandeja de plástico de 30 × 45 cm contendo um substrato de Promix Bx. Após 2 semanas, 15 plantas enraizadas de cada experimento foram transplantadas em vasos plásticos contendo 800 g de substrato (polpa macia, areia e solo na proporção de 3:1:1) e previamente inoculadas com a bactéria de *Ralstonia solanacearum*. Além disso, em cada experiência de 15 plantas transplantadas em substrato, plantas não inoculadas foram utilizadas como controles negativos.

3.3.1.2 Inoculação de bactérias

A *Ralstonia solanacearum* foi cultivada num meio (pirex) modificado de Kelman (MKM) (FRENCH et al., 1995) sem tetrazólio (TZC) e, em seguida, incubadas a 30 °C durante 48h. Aproximadamente 10 mL de água destilada estéril foi adicionada a cada pirex, e as colônias bacterianas foram agitadas com uma mecha de algodão estéril. A suspensão bacteriana resultante foi padronizada usando um espectrofotômetro Spectronic 20 (BAUSCH e LOMB, EUA) sob uma luz de comprimento de onda de 600 nm até se obter uma densidade óptica de 0,1 de absorvância, que é equivalente a uma concentração de cerca de 2×10^8 CFU mL⁻¹. Um dia antes do transplante das plantas, o inoculo foi adicionado ao substrato até uma concentração de 10^6 células g⁻¹ de substrato.

3.3.1.3 Aquisição de dados de reflectância

A radiação solar refletida pelas plantas individuais foi periodicamente medida antes e após o transplante usando um espectrorradiômetro Li-Cor

LI-1800 (Li-Cor Inc., Lincoln, Nebraska, EUA) assistido por um computador, abrangendo uma região entre 350 e 850 nm de comprimento de onda a uma resolução espectral de 4 nm. Antes das medições, um painel branco de sulfato de bário foi colocado sob o sistema óptico dianteiro, na mesma distância da parte aérea da planta, para medir a radiância refletida que foi utilizada para a calibração do equipamento. Três medições diárias de reflectância por planta foram feitas com o painel branco, e os valores relativos da reflectância foram calculados para estimar a variabilidade espectral. As medições foram realizadas durante aproximadamente 25 dias, a partir de um ou dois dias antes da inoculação de bactérias (CHAVEZ et al., 2012).

3.3.1.4 Avaliação visual dos sintomas de infecção

Avaliações visuais (baseadas principalmente na clorose e murchamento das folhas) das plantas de controle e das plantas expostas foram realizadas a cada 2 dias para acompanhar o desenvolvimento dos sintomas da doença. No final de cada experiência, as plantas foram testadas individualmente para se detectar a presença das bactérias com o sistema de enriquecimento KIT NCM-ELISA, desenvolvido no CIP (PRIOU et al. 1999), que confirma ou descarta a presença da bactéria no tecido analisado. Portanto, a infecção ativa é definida pela concordância dos sintomas da doença e bactérias na planta, enquanto que uma infecção latente ocorre quando uma planta infectada parece saudável (assintomática) na inspeção visual.

3.3.1.5 Quantificação da reflectância discreta por bandas

Um método implementado em Chavez et al. (2009, 2010) para a detecção de vírus (PVYV) em batata foi ligeiramente modificado, dividindo-se o espectro de reflexão em 4 bandas discretas para imitar as do Landsat TM: azul (450-520 nm), verde (520-600 nm), vermelho (630-690 nm) e NIR (760-900 nm). A proporção da radiação refletida por banda em relação ao total das quatro bandas foi calculada como uma função do tempo (aumento), resultando em um espectro de reflectância heterogêneo que exhibe anomalias ao longo do tempo. Esta avaliação foi realizada com os dados dos dois experimentos para se comparar a informação obtida com os resultados da análise multifractal através da Transformada *Wavelet* Módulo Máximo dos espectros contínuos. Além disso, vários índices espectrais foram calculados para se avaliar sua precisão na detecção do estado de saúde da cultura quando afetados pela doença bacteriana (CHAVEZ et al., 2012).

3.3.1.6 *Análise multifractal dos dados baseada na Transformada Wavelet Módulo Máximo*

Neste caso o formalismo multifractal se baseou no fato de que as distribuições de probabilidade dos sinais do espectro da reflectância altamente heterogêneos, resultantes da falta de uniformidade do sistema, tiveram ricas propriedades de escalamento tal como mostrado na Figura 4. Em um sistema de sinal multifractal, o comportamento em torno de qualquer ponto pode ser descrito pelo expoente de Holder ($\alpha(q;x)$) que quantifica a regularidade local do sinal em torno do ponto x , chamado de expoente de singularidade (MUZY et al., 1991). O conjunto formado por todos os pontos que compartilham o mesmo expoente de singularidade é um conjunto fractal ou multifractal ($f(\alpha)$). A curva de $f(\alpha)$ vs. α chamada de espectro multifractal descreve completamente a distribuição estatística do sistema. Assim, $f(\alpha)$ refere-se a cada grupo de dados tendo a mesma singularidade (representada por α). Muzy et al. (1991), Arneodo et al. (1995) e Bacry et al. (2003) desenvolveram um método estatístico para a estimativa do espectro multifractal com base no estudo dos máximos da transformada *wavelet* contínua. Este método é conhecido como a Transformada Wavelet Módulo Máximo (WTMM), que foi utilizado para a análise do sinal de reflectância para se obter o espectro de multifractal (CHAVEZ et al., 2012).

3.3.1.7 *Análise WTMM-Multifractal*

Muzy et al. (1991) desenvolveram as equações para a obtenção dos parâmetros multifractais α e $f(\alpha)$ através da sua propriedade de invariância de escala. Isso significa que a propriedade física estatística é conservada através das escalas (de fina a grossa), proporcionando uma caracterização mais precisa do fenômeno em estudo. Estes parâmetros dependem da ordem dos momentos estatísticos q . Por exemplo, $q=1$ dá o primeiro momento estatístico ou média, $q=2$ dá o segundo momento estatístico e sua associação com o valor da variância, e assim por diante.

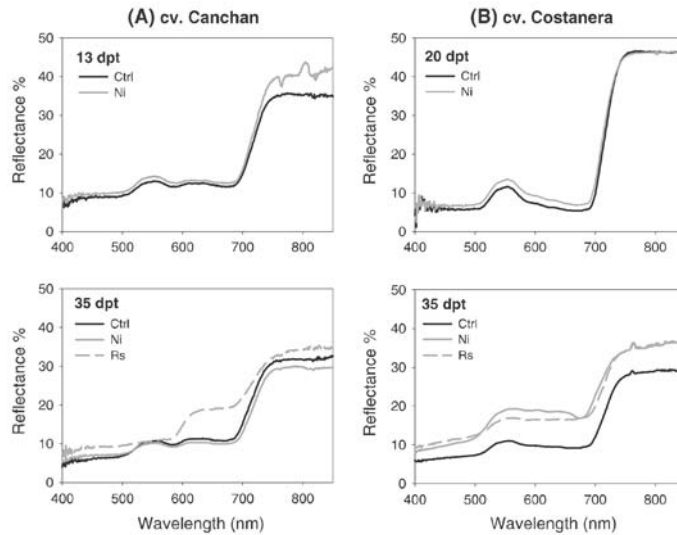


Figura 13. Padrões de reflectância das plantas de batata-controle e expostas (Ctrl = Controle, Ni = não infectado, Rs = plantas sintomáticas (infectadas). Plantas do tipo Canchan (esquerda) que desenvolveram a doença (Rs) apresentam um aumento da reflectância. Em contraste, as plantas Rs do tipo Costanera (direita) apresentam um aumento moderado da reflexão da luz (dpt = dias após o transplante no solo inoculado com a bactéria) (CHAVEZ et al., 2012).

A distribuição de probabilidades do sinal $S(x)$ (Figura 13) da reflectância, dada pela WTMM foi avaliada dentro dos intervalos de tamanhos L , sendo L as escalas onde o sistema tem comportamento multifractal (CHAVEZ et al., 2010, 2012). A medida $\hat{T}(q; L, x_i)$ (distribuição de probabilidades definidas pelos módulos máximos da transformada *wavelet*) foi normalizada como (MUZY et al., 1991):

$$\hat{T}(q; L, x_i) = \frac{|T_g(L, x_i)|^q}{\sum x_i |T_g(L, x_i)|^q}, \quad (15)$$

onde $T_g(L, x_i)$ é a transformada *wavelet* do sinal $S(x)$ definida como:

$$T_g(L, x_0) = \frac{1}{L} \int_{-\infty}^{+\infty} S(x) \bar{g}\left[\frac{x-x_i}{L}\right] dx, \quad L > 0. \quad (16)$$

Assim, uma alternativa para o cálculo dos parâmetros multifractais $f(q)$ e $a(q)$ associados com a entropia e a energia interna dos sistemas (sinais $S(x)$ da reflectância), respectivamente, foi seguir o método canônico desenvolvido por Muzy et al. (1991) e implementadas por McAteer et al. (2007) e CHAVEZ et al. (2010, 2012):

$$h(q) = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{1}{\ln L} \sum_{\{x_i(L)\}_i} \hat{T}(q; L, x_i(L)) \ln |T_g(L, x_i(L))| \quad (17)$$

$$D(q) = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{1}{\ln L} \sum_{\{x_i(L)\}_i} \hat{T}(q; L, x_i(L)) \ln |\hat{T}_g(q; L, x_i(L))| \quad (18)$$

Para cada q , valores de $D(q)$ e $h(q)$ foram obtidos, a partir da tangente dos gráficos do numerador das equações (17) e (18) vs $\ln(L)$ e ao longo de todo o intervalo de valores de L considerados. Os intervalos de valores de q , em que ambas as funções eram lineares (Δq), foram selecionados considerando-se os coeficientes de determinação (R^2) de ambos os ajustes. As funções $D(h(q))$ e $h(q)$ obtidas ao longo de um intervalo Δq (-2 a 2) foram utilizadas para se construir os espectros $D(h)$ como uma função implícita de q e de L (Figura 14).

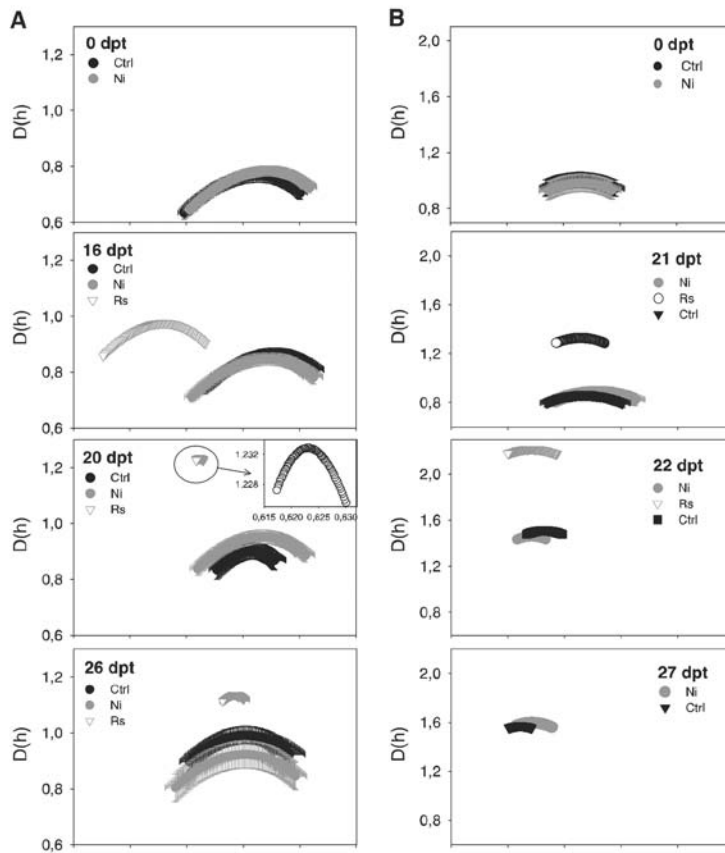


Figura 14. Espectros multifractais das plantas analisadas com os respectivos erros padrões. O primeiro experimento com plantas de batata do tipo Canchan (coluna esquerda, A) e o segundo experimento com batata do tipo Costanera (coluna direita, B), onde Ctrl = Controle, Ni = não infectado, Rs = plantas sintomáticas (infectadas) e dpt = dias após o transplante no solo inoculado com a bactéria (CHAVEZ et al., 2012).

3.3.1.8 Resultados

As análises multiespectrais e multifractais foram capazes de detectar plantas assintomáticas (não detectadas absolutamente pelo olho treinado), atingindo uma taxa de sucesso que foi, em média, cerca de 82% do diagnóstico alcançado pela avaliação de enriquecimento NCM-Elisa, no laboratório. Embora vários parâmetros multifractais possam ser utilizados na detecção, a capacidade ou dimensão fractal ($D_0 (q=0)$), que pode ser facilmente estimada, foi a mais robusta como um discriminador da doença. É também importante salientar que a reflectância direta nas regiões azuis e vermelhas do espectro eletromagnético foram sensíveis à presença de sintomas da *Ralstonia solanacearum*, ainda que por um curto período de tempo.

O fato de que é possível ilustrar um padrão de reflexão distinto para plantas estressadas em vários comprimentos de onda dentro da seção multiespectral do espectro eletromagnético é uma descoberta útil para pesquisadores com acesso a um espectrorradiômetro ou a imagens de sensoriamento remoto em uma faixa de comprimentos de onda como as de SPOT e AVIRIS. Além disso, faixas discretas do espectro seriam úteis e poderiam ser usadas por sensores descontínuos, como câmeras multiespectrais com base em terra ou espaciais.

O método proposto pode ser uma ferramenta prática e de baixo custo com um alto potencial de utilização para a agricultura de precisão em um programa de vigilância fitossanitária.

Referências

- AMARAL, L. A. N.; OTTINO, J. M. Complex networks. **The European Physical Journal B - Condensed Matter**, [S. l.], v. 38, n. 2, p. 147-162, 1 mar. 2004.
- ANDRAUD, C.; BEGHADADI, A.; LAFAIT, J. 1994. Entropic analysis of random morphologies. **Physica**, [S. l.], v. 207, p. 208-212, 1994.
- ANDRAUD, C.; BEGHADADI, A.; HASLUND, E.; HILFER, R.; LAFAIT, J.; VIRGIN B. Local entropy characterization of correlated random microstructures. **Physica**, [S. l.], v. 235, p. 307-318, 1997.
- ARNEODO, A.; BACRY, E.; GRAVES, P. V.; MUZZY, J. F. Characterizing long-range correlations in DNA sequences from wavelet analysis. **Physical Review Letters**, [S. l.], v. 74, n. 16, p. 3293-3296, 1995.
- ARNEODO, A. Wavelet analysis of fractals: from the mathematical concepts to experimental reality. In: ERLEBACHER, M. Y. H. G.; JAMESON, L. (Org.). **Wavelets: Theory and applications**. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- BACRY, E.; MUZY, J. F.; ARNEODO, A. Singularity spectrum of fractal signals from wavelet analysis: exact results. **Journal of Statistical Physics**, [S. l.], v. 70, n. 3-4, p. 635-674, 2003.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

BRONICK, C. J.; LAL, R. Soil structure and management: a review. **Geoderma**, [S. I.], v. 124, n. 1-2, p. 3-22, jan. 2005.

CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1985.

CHAVEZ, P.; ZOROGASTUA, P.; CHUQUILLANQUI, C.; SALAZAR, L. F.; MARES, V.; QUIROZ, R. Assessing Potato Yellow Vein Virus (PYVV) infection using remotely sensed data. **International Journal of Pest Management**, [S.I.], v. 55, p. 251-256, 2009.

CHAVEZ, P.; YARLEQUE, C.; PIRO, O.; POSADAS, A.; MARES, V.; LOAYZA, H. Applying multifractal analysis to remotely sensed data for assessing PYVV infection in potato (*Solanum tuberosum* L.) crops. **Remote Sensing Journal**, [S.I.], v. 2, n. 5, p. 1197-1216, 2010.

CHAVEZ, P.; YARLEQUE, C.; LOAYZA, H.; MARES, V.; HANCCO, P.; PRIOU, S.; PILAR MARQUEZ M.; POSADAS, A.; ZOROGASTU, P. et al. Detection of bacterial wilt infection caused by *Ralstonia solanacearum* in potato (*Solanum tuberosum* L.) through multifractal analysis applied to remotely sensed data. **Precision Agriculture**, [S.I.], n. 13, p. 236-255, 2012.

CHHABRA, A. B.; JENSEN, R.V. Direct determination of the $f(\alpha)$ singularity spectrum. **Physical Review Letters**, [S.I.], n. 62, p. 1327-1330, 1989.

CHU, D.; STRAND, R.; FJELLAND, R. Theories of Complexity. **Complexity**, [S.I.], v. 8, n. 3, p. 19-30, 2003.

CRESTANA, S.; FRAGALLE, E. P. A trilha da quinta potência: um primeiro ensaio sobre ciência e inovação, agricultura e instrumentação agropecuária brasileiras. **Revista Eixo**, [S.I.], v. 1, n. 1, p. 7-19, 2011.

FEDER, J. **Fractals**. Nova York: Plenum Press, 1988.

FRENCH, E. R.; GUTARRA, L.; ALEY, P.; ELPHINSTONE, J. Culture media for *Pseudomonas solanacearum*: isolation, identification and maintenance. **Fitopatologia**, [S.I.], v. 30, p. 126-130, 1995.

GILLESPIE, D. T. **Markov Processes: AAn Introduction for Physical Scientists**. [S.I.] Elsevier, 1991. p. 592.

GOUYET, J. F. **Physics and Fractals Structure**. Nova York: Springer, 1996.

GRASSBERGER, P. On the critical behavior of the general epidemic process and dynamical percolation. **Mathematical Biosciences**, [S. I.], v. 63, n. 2, p. 157-172, 1983.

GRASSBERGER, P.; PROCACCIA, I. Characterization of strange attractors. **Physical Review Letters**, [S.I.], v. 50, p. 346-349, 1983.

HALSEY, T. C.; JENSEN, M. H.; KADANOFF, L. P.; PROCACCIA, I.; SHRAIMAN, B. I. Fractal measures and their singularities of strange sets. **Physical Review A**, [S.I.], v. 33, p. 1141-1151, 1986.

HENTSCHEL, H. G. E.; PROCACCIA, I. The infinite number of generalized dimensions of fractals and strange attractor. **Physica D**, [S.I.], v. 8, p. 435-444, 1983.

- KORVIN, G. **Fractals Models in the Earth Sciences**. Amsterdã, Países Baixos: Elsevier, 1992. 396 p.
- MAITRA, C. et al. On the Volterra and Other Nonlinear Models of Interacting Populations. **Reviews of Modern Physics**, [S.l.], v. 43, n. 2, p. 231-276, abr. 1971.
- MANDELBROT, B. B. **The fractal geometry of nature**. 2. ed. Nova York: W.H. Freeman and Company, [S.l.], 1982. 468 p.
- McATEER, R. T. J.; YOUNG, C. A.; IRELAND, J.; GALLAGHER, P. T. The bursty nature of solar flare X-ray emission. **The Astrophysical Journal**, [S.l.], n. 662, p. 691-700, 2007.
- MUZY, J. F.; BACRY, E.; ARNEODO, A. Wavelets and multifractal formalism for singular signals: application to turbulence data. **Physical Review Letters**, [S.l.], n. 67, p. 3515-3518, 1991.
- NEWMAN, M. **Networks: An Introduction**. [S.l.]: Oxford University Press, 2010. 784 p.
- PEREZ-RECHE, F. et al. Biological invasion in soil: complex network analysis. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL SIGNAL PROCESSING 16., 2009. **Anais...** [S.l.]: IEEE, 2009.
- POSADAS, D. A. N.; GIMENEZ, D.; BITTELLI, M.; VAZ, C. M. P.; FLURY, M. Multifractal Characterization of Soil Particle-Size Distributions. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], v. 65, p. 1361, 2001.
- POSADAS, D. A. N.; GIMENEZ, D.; QUIROZ, R.; PROTZ, D R. Multifractal Characterization of Soil pore systems. **Soil Science Society of America Journal**, [S. l.], n. 67, p. 1361-1369, 2003.
- POSADAS, D. A. N., QUIROZ, R.; ZOROGASTÚA, P. E.; LEÓN-VELARDE, C. Multifractal Characterization of the Spatial Distribution of Ulexite in a Bolivian Salt Flat. **International Journal of Remote Sensing**, [S.l.], v. 26, p. 615-627, 2005.
- POSADAS, A.; QUIROZ, R.; TANNUS, A.; CRESTANA, S.; VAZ, C. M. Characterizing water fingering phenomena in soils using magnetic resonance imaging and multifractal theory. **Nonlinear Processes in Geophysics**, [S. l.], v. 16, p. 159-168, 2009.
- PRIOU, S.; GUTARRA, L.; ALEY, P. Highly sensitive detection of *Ralstonia solanacearum* in latently infected potato tubers by post-enrichment enzyme-linked immunosorbent assay on nitrocellulose membrane. **EPPO/OEPP Bulletin**, [S.l.], v. 29, p. 117-125, 1999.
- REICHL, L. E. **A Modern Course in Statistical Physics**. Weinheim: [S. l.] Wiley-VCH, 2009. p. 427.
- RINGROSE-VOASE, A. J. Measurement of soil macropore geometry by image analysis of sections through impregnated soil. **Plant and Soil**, [S. l.], v. 183, n. 1, p. 27-47, 1996.
- SHANNON, C. E.; WEAVER, W. **The mathematical theory of communication**. University of Illinois Press: Urbana, 1949. 125 p.
- SAKAI, K. **Nonlinear Dynamics and Chaos in Agricultural Systems**. [S. l.: s. n.], 2001.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

STANLEY, H. E. **Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena**. [S. l.]: Oxford University Press, 1987. p. 336.

STANLEY, H. E.; MEAKIN, P. Multifractal phenomena in physics and chemistry. **Nature**, London, v. 335, p. 405-409, 1988.

STRUZIK, Z. R. Determining local singularity strengths and their spectra with the wavelet transform. **Fractals**, [S. l.], v. 8, p. 163-179, 2000.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; REICHARDT, K. Tomografia computadorizada na avaliação da compactação de solos. **Revista brasileira de ciência do solo**, [S. l.], v. 16, n. 2, p. 153-159, 1992.

VIANA, M. P. et al. Modularity and robustness of bone networks. **Molecular BbioSystems**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 255-261, mar. 2009.

VICSEK, T. **Fractal growth phenomena**. 2. ed. Singapura: World Scientific Publishing Co., 1992.

VOSS, R. F. Fractals in nature: from characterization to simulation. In: PEITGEN, H. O.; SAUPE, D. (Org.). **The Science of Fractal Image**. Nova York: Springer, 1988. p. 21-69.

Capítulo 14

Impactos socioeconômicos mensurados pela matriz de insumo-produto

Cinthia Cabral da Costa, Joaquim José Martins Guilhoto

1. Introdução

As metodologias utilizadas atualmente para a avaliação de impactos podem ser divididas em vários segmentos, sendo os principais: econômico, social e ambiental (considerados como o tripé da sustentabilidade). Entretanto, têm-se diferentes processos metodológicos que podem ser utilizados para tais avaliações e, apesar disto, não há consenso sobre qual a melhor maneira de mensurar tais impactos. Até mesmo porque pode não haver uma única melhor maneira de avaliá-los, pois diferentes facetas podem ser mostradas por diferentes métodos, e nem todas podem ser visualizadas por um único método. Além disto, as avaliações de impacto podem ser realizadas para vários choques (que são alterações na realidade), como por exemplo: alterações tecnológicas; mudanças em políticas; variações em demanda para diferentes produtos e originadas por fatores diversos; restrições futuras à expansão na produção; estimativas de mudanças nas condições sociais, econômicas ou ambientais.

No Seminário Internacional Fronteiras de Avaliação¹, alguns pontos foram levantados como desafios para se avançar nas metodologias de avaliação de impactos. Alguns deles são: (i) em que momento a avaliação de impactos deve ser realizada? *Ex post* ou *ex ante*? Ou ambas?; (ii) as análises devem ser feitas em curto ou longo prazo?; (iii) devem ser estimados os impactos potenciais ou o impacto efetivo?; (iv) o impacto deve ser mensurado em quais agentes econômicos?

¹ Informações levantadas pelos autores no evento realizado em 2010, na cidade de Campinas, SP.

Produtor? Consumidor? Governo? Todos?; (v) como mensurar o efeito transbordamento na avaliação de impactos?; (vi) em uma avaliação *ex post* o objetivo é saber se o projeto foi bem executado ou o impacto dos resultados do projeto? A falta de definição e conscientização destas questões nos objetivos pode levar a uma análise errônea do que se está realmente avaliando.

Este capítulo procurou, a partir dos principais pontos levantados anteriormente, descrever uma metodologia que possa atender a maior parte das questões levantadas, embora não tivesse o objetivo de advogar o uso de um instrumento único para tais avaliações. Este ponto foi ressaltado nas considerações finais deste capítulo, a partir dos exemplos avaliados. Outra característica peculiar deste trabalho é o foco no impacto de mudanças tecnológicas no setor do agronegócio, que foi dado pelos exemplos de aplicações da metodologia apresentada, em que são descritos impactos de tecnologias apresentadas em capítulos anteriores. Portugal, na seção de abertura do Seminário sobre os Impactos da Mudança Tecnológica do Setor Agropecuário na Economia Brasileira (EMBRAPA, 2002), descreve que é importante mensurar os impactos das mudanças tecnológicas na agricultura para que a sociedade possa tomar decisões cada vez mais seguras em relação à melhor forma de aplicar seus recursos. Além dos impactos de mudanças tecnológicas, é apresentado também um exemplo de aplicação de mudança de política, até como uma forma de conscientização do leitor da importância do fator político para a obtenção de impactos positivos para a agricultura e a economia de uma nação.

Após esta introdução, segue uma revisão de literatura sobre métodos de avaliação de impactos de tecnologias agrícolas, assim como uma discussão crítica sobre elas. A seguir, para suprir o principal apontamento negativo das análises revisadas, foi descrito como um método complementar de avaliação a análise de impacto utilizando-se a Matriz insumo-produto (MIP). Para isto foram apresentados, inicialmente, alguns conceitos básicos e, posteriormente, o método como foi aplicado. Com o propósito de testar o método e discutir seus resultados, alguns exemplos foram descritos. Finalmente tem-se a conclusão do trabalho com as principais recomendações, benefícios e limitações da metodologia proposta.

2. Revisão da literatura

Na análise de avaliação de impactos relacionados ao setor agropecuário têm-se, nos Anais do Seminário sobre os Impactos da Mudança Tecnológica do Setor Agropecuário na Economia Brasileira (EMBRAPA, 2002), três grandes estudos que buscam responder esta questão. O primeiro trabalho (BONELLI, 2001), intitulado "Impactos econômicos e sociais de longo prazo da expansão agropecuária no Brasil: revolução invisível e inclusão social",

procurou medir o impacto da renda agrícola sobre algumas variáveis econômico-sociais importantes: renda não agrícola; índice de desenvolvimento humano (IDH) e índice de condições de vida (ICV). Este autor, considerando o período que se estendeu da década de 1970 a 1990, e utilizando métodos econométricos na sua avaliação, encontrou relação significativa entre estas variáveis, mostrando a importância do setor agropecuário na economia. O segundo trabalho (BRANDÃO, 2001) utilizou, inicialmente, uma análise de regressão para mostrar que o aumento na produtividade agrícola observado da década de 1970 até a década de 1990 contribuiu para o aumento das exportações agrícolas do Brasil. A seguir foi estimado, por um modelo de equilíbrio geral (GTAP), o impacto deste aumento de exportação explicado pela variação na produtividade agrícola na economia brasileira. O autor justifica esta segunda etapa do estudo pelo fato de que “a análise dos impactos dos resultados da pesquisa sobre a atividade econômica deve levar em consideração as relações intersetoriais nos mercados de fatores e de produtos”, ou seja, é importante considerar os efeitos de transbordamento de uma mudança tecnológica dentro da economia. Por último, tem-se o estudo que procurou identificar o impacto da pesquisa agrícola sobre o consumidor (BARROS, 2001). Este benefício é mais difícil de ser mensurado, uma vez que estes mercados estão em concorrência perfeita, e seus impactos devem ser observados considerando-se o mercado mundial e não apenas o mercado brasileiro. Entretanto, este é um impacto extremamente importante para ser avaliado, em razão dos enormes benefícios econômicos e, consequentemente, sociais que acarreta, principalmente para a população de renda mais baixa. Além disto, o autor colocou também a importância da pesquisa agrícola na melhoria também da qualidade dos seus produtos e não apenas no preço.

Outros trabalhos que buscaram avaliar o impacto de tecnologias agrícolas na economia também podem ser observados. Por exemplo, Costa e Freitas (2007) identificaram que 1% de aumento da produtividade agrícola do milho, soja e trigo, associado ao melhoramento genético destas culturas, foi responsável por uma redução no preço destes produtos de 0,7%, 1,23% e 1,81%, respectivamente. O período analisado neste estudo foi de 1967 a 2000. Outras avaliações de impacto consideram apenas o impacto na renda do agente que aplica a tecnologia. Por exemplo, em quanto irá aumentar a renda do produtor agrícola se adotar uma variedade de milho mais produtiva do que a usualmente adotada? Para isto é utilizado o método do excedente econômico no adotante imediato da tecnologia. Segundo Vedovoto et al. (2008), este método é adequado para avaliar as tecnologias da Embrapa desenvolvidas por Unidades de pesquisa de produtos e da área agroflorestal ou agropecuária. Já na avaliação dos impactos sociais, no que se refere ao impacto sobre o número de empregos, segundo estes mesmos autores,

considera-se os impactos ao longo da cadeia produtiva e não somente no nível do produtor. Entretanto, o método a ser utilizado para a mensuração de tais impactos não foi explicitado pelos autores. Neste sentido têm-se diversos estudos que buscaram estimar tais impactos no adotante da tecnologia: Mello (2006), Tupy et al. (2006) e Almeida e Fukuda (2010) são alguns exemplos destes estudos.

Apesar de diferentes, todos os trabalhos citados anteriormente são exemplos de avaliação de impactos. Resumidamente, verificam-se nestes estudos que foram identificados os efeitos passados: da renda agrícola no IDH (BONELLI, 2001); da produtividade agrícola nas exportações (BRANDÃO, 2001); da pesquisa agrícola sobre o consumidor (BARROS, 2001); do melhoramento genético no preço dos alimentos (COSTA; FREITAS, 2007); e de tecnologias aplicadas sobre a renda do produtor agrícola (VEDOVOTO et al., 2008). Estes são apenas alguns exemplos, entre inúmeros, de análises de impacto; em comum, o fato de serem análises voltadas a tecnologias agrícolas. Entretanto, entre eles, exceto no estudo descrito por Brandão (2001), nenhum dos anteriores utilizou uma análise complementar para identificar os efeitos de transbordamento para a sociedade. Assim, se tais impactos causarem desestímulo em alguns elos da cadeia produtiva, isto não foi contabilizado para se considerar os benefícios para a sociedade. Também não foram considerados os efeitos secundários dos ganhos de renda dos produtores em função do aumento no giro de renda que promovem. Estes ganhos e perdas adicionais para a sociedade são descritos como *spillovers*, ou efeito de transbordamento, e é uma das questões que os estudiosos de avaliação de impactos buscam equacionar. Estes efeitos podem ser tão grandes para uma dada inovação tecnológica, que podem gerar alterações significativas nos resultados.

A desconsideração dos efeitos de transbordamento, entretanto, não significa desqualificação dos trabalhos anteriores de avaliação de impactos. Muitas vezes, uma análise dos efeitos primários já é o que se deseja saber e oferece as respostas desejadas. Mas, em outras situações, como quando o efeito de transbordamento pode ser mais importante do que os efeitos primários, métodos complementares podem e devem ser aplicados para uma melhor avaliação. Este texto mostra um método para identificar tais impactos e exemplos de sua aplicação em tecnologias apresentadas em capítulos anteriores.

3. Conceitos básicos da técnica utilizada para entendimento da metodologia desenvolvida

As análises socioeconômicas podem ser realizadas de diferentes maneiras. Entretanto, todas têm como mesmo objetivo quantificar determinados efeitos que uma ação provoca no ambiente, seja no nível social, econômico

ou ambiental. Em cada um destes níveis, diferentes unidades de mensuração podem ser observadas. No nível social, podemos visualizar: número de empregos, número de pessoas beneficiadas ou prejudicadas e suas diferentes classes sociais. No nível econômico podemos visualizar: valor da remuneração ou do lucro, valor do produto interno bruto, nível de preço, importações, exportações etc. No nível ambiental são observadas as quantidades de carbono, microrganismos patogênicos, lixiviação de nutrientes, dispersão de agrotóxicos ou de quaisquer outros agentes poluentes. Neste capítulo foi descrito um método específico para uso em avaliação de impactos socioeconômicos, cujos resultados mensuram os efeitos de transbordamento de uma determinada ação sobre toda a sociedade. Assim, seus resultados mostram impactos sobre o número de empregos, a remuneração, o lucro, o produto interno bruto e o nível das importações.

O método de análise tem como base um instrumento econômico chamado de matriz de insumo-produto (MIP), e a explicação deste instrumento é feita a seguir.

A matriz de insumo-produto, cujos primeiros trabalhos de organização foram realizados por Wassily Leontief, tem como objetivo o levantamento mais detalhado possível das informações econômicas de um país. A estruturação da MIP foi influenciada pelas ideias de outros dois trabalhos: o de Quesnay (1694-1774), que organizou os fluxos entre as atividades econômicas como descrito na Figura 1; e o de Walras (1834-1910), que expressou o comportamento do sistema econômico por meio de uma simplificação do modelo de equilíbrio geral e da organização, aquisição e interpretação de dados.

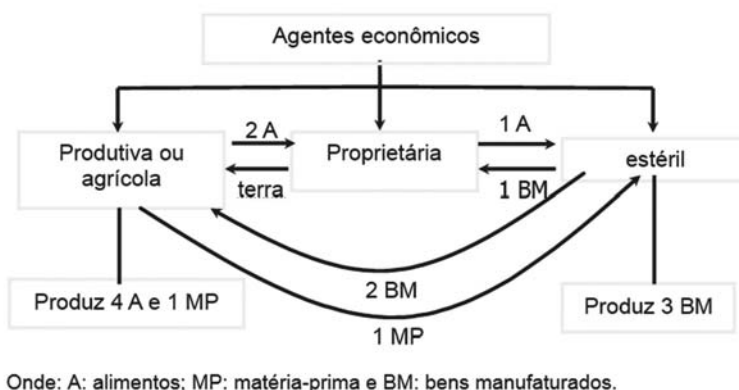


Figura 1. Esquema do *Tableau Economique de Quesnay* (MULLER, 1978).

O *Tableau Economique* descreve, simplificada, o comportamento de uma sociedade. Para isto, Quesnay exemplifica uma sociedade com três classes de agentes econômicos: a produtiva, a proprietária e a

estéril. A classe proprietária oferece a terra para que a classe produtiva produza alimentos (4 unidades) e matéria-prima (1 unidade). Como pagamento pela terra, esta última oferece 2 unidades de alimento produzidos para a classe proprietária. A matéria-prima produzida é, por sua vez, oferecida para a classe estéril, que a utiliza para produzir bens manufaturados (3 unidades). A classe estéril paga pela matéria-prima com 2 unidades de bens manufaturados. Já os alimentos (1 unidade) são fornecidos para a classe estéril a partir da classe proprietária, que os troca por outra unidade de bens manufaturados.

Sob influência do trabalho de Quesnay, Leontief procurou uma forma de estruturar as relações produtivas da economia. O desenvolvimento destas ideias culminou no desenvolvimento da matriz de insumo-produto, que é esquematizada na Figura 2.

Origem da produção	Destino da produção				
	Consumo Intermediário (CI)			Demanda Final (Y)	Valor Bruto da Produção (X)
	Setor 1	Setor 2	Setor 3		
Setor 1	CI ₁₁	CI ₁₂	CI ₁₃	Y ₁	X ₁
Setor 2	CI ₂₁	CI ₂₂	CI ₂₃	Y ₂	X ₂
Setor 3	CI ₃₁	CI ₃₂	CI ₃₃	Y ₃	X ₃
Importações (M)	M ₁	M ₂	M ₃	M _Y	
Valor adicionado (PIB)	PIB ₁	PIB ₂	PIB ₃		
Tributos (T)	T ₁	T ₂	T ₃		
Valor Bruto da Produção (X)	X ₁	X ₂	X ₃		
Emprego (E)	E ₁	E ₂	E ₃		

Figura 2. Esquema de organização das informações contidas na matriz de insumo-produto de uma economia composta por três setores.

Uma matriz de insumo-produto (MIP) dá uma visão geral do comportamento do comércio na economia nacional. Ela descreve os fluxos de bens e serviços de uma economia em termos financeiros. Esses fluxos são representativos de um período de tempo particular, usualmente um ano. Para entendê-la, a partir da linha do Setor 1, tem-se o quanto este setor vendeu para

os demais setores (n) da economia (Cl_{1n}). Por isto estes valores são denominados como consumo intermediário. Depois há o valor da sua venda para a demanda final (Y_1). A demanda final é composta pelo consumo das famílias e do governo, pelos investimentos e variações no valor dos estoques e pelas exportações. Todas as vendas são descritas em termos de valor monetário (preço multiplicado pela quantidade) da moeda do país, e a soma da linha de cada setor indica seu valor de produção (X_1). Ou seja, o valor de tudo que foi produzido por aquele setor.

Mas podemos visualizar os fluxos da MIP a partir das compras. Para isto, consideramos os valores descritos nas colunas. A coluna que apresenta o Setor 1 mostra o quanto o setor 1 comprou dos demais setores da economia (Cl_{n1}); o quanto é importado de insumo para este setor (M_1) e o quanto é adicionado de valor sobre estes insumos (PIB_1). Tal adição de valor refere-se a salários, remuneração de capital, juros e aluguéis. Somando ainda o valor dos tributos (T_1) temos então o valor da produção deste setor (X_1).

Portanto, o valor da produção de cada setor da economia (X_n) pode ser obtido de duas maneiras diferentes que originam o mesmo valor ao final. A partir da estrutura descrita na Figura 2, que representa o funcionamento da economia e as mudanças que podem ser aplicadas nela, e que são provocadas por diferentes tipos de choques, verificam-se os impactos no número de empregos; no valor das importações; no PIB e nas variáveis formadoras do PIB, como a remuneração e o lucro. O próximo item descreve o método de aplicar os choques e obter os impactos a partir da MIP.

4. Análise de impacto com a matriz de insumo-produto

A principal motivação para a aplicação deste método está relacionada à obtenção dos efeitos de transbordamento das tecnologias, ou seja, identificam-se os impactos nos diferentes agentes econômicos: produtor, consumidor, governo e o setor externo. Além disso, é importante entender que este é um método complementar a outros que identificam os efeitos primários da ação. Portanto, não é um método excludente. E, em geral, é utilizado como uma última etapa na avaliação de impacto, justamente para se conhecer os efeitos de transbordamento de uma ação. Entretanto, isto não significa também que este método sempre poderá ser aplicado para a obtenção deste resultado. Há situações que podem dificultar sua utilização, como já foi exemplificado posteriormente.

Descrevendo a matriz da Figura 2 na forma matricial, obtemos o consumo intermediário descrito como $Cl_{n \times n}$, onde n representa o número de setores desagregados na economia analisada, e as matrizes $X_{n \times 1}$ e $Y_{n \times 1}$ são, respectivamente, os vetores de valor bruto da produção e de demanda final. Assim, pode-se descrever o vetor do valor da produção de todos os setores de uma economia como sendo:

$$C_{1 \times n} + Y_{n \times 1} = X_{n \times 1} \quad (1)$$

A partir da equação (1) pode-se obter a matriz de coeficientes técnicos dos setores ($A_{n \times n}$), que representa o quanto um setor compra de insumos de outros setores da economia. Para isto, cada elemento da matriz $C_{1 \times n}$ é dividido pelo valor da produção do setor que realiza a compra. Por exemplo, os elementos do vetor $C_{1 \times 1}$ são divididos pelo valor da produção do setor 1 ($X_{1 \times 1}$). Desta maneira, a equação (1) pode ser reescrita como:

$$A_{n \times n} * X_{n \times 1} + Y_{n \times 1} = X_{n \times 1} \quad (2)$$

A partir da equação (2), de acordo com Miller e Blair (2009), os impactos de um choque de demanda na economia sobre o valor da produção são obtidos da seguinte forma:

$$X_{n \times 1} = (I_{n \times n} - A_{n \times n})^{-1} * Y_{n \times 1} \quad (3)$$

onde a matriz I é uma matriz identidade, de ordem $n \times n$, obtida pela manipulação algébrica da equação (2) e $(I - A)^{-1}$ é a matriz de multiplicadores diretos e indiretos, conhecida como a matriz inversa de Leontief. É a partir da matriz inversa de Leontief que se obtemos os chamados multiplicadores de impactos de um choque na economia.

Utilizando o impacto no Valor Bruto da Produção (X), são então calculados os impactos na economia sobre o número de empregos (Z_E), o valor das remunerações (Z_R), o valor das importações (Z_M) e o Produto Interno Bruto – PIB (Z_{PIB}). Para isto, o valor da produção (X) foi multiplicado pelo coeficiente de cada uma destas variáveis, como descrito na equação (4):

$$Z_{(n \times 1), i} = [\text{diagonalizada}(C_{(n \times 1), i})]_{(n \times n), i} * X_{n \times 1} \quad (4)$$

onde $i = E, R, M$ ou PIB.

Os coeficientes C_i , por sua vez, foram obtidos também dos dados identificados na matriz de insumo-produto. O coeficiente de cada uma destas variáveis: C_E (emprego), C_R (remuneração), C_M (importação) e C_{PIB} (PIB) é obtido dividindo, para cada um dos n setores da economia, o valor correspondente a cada informação (emprego, remuneração, importação e PIB) pelo seu respectivo valor da produção.

Tradicionalmente, a matriz de insumo-produto é utilizada como um instrumento de avaliação de impacto de demanda final, como pode ser verificado na equação (3), na qual se avalia o impacto no valor da produção da economia (X) resultante de uma alteração na demanda final (Y).

Entretanto, outras situações podem ser avaliadas com esta metodologia, como, por exemplo, uma alteração na estrutura produtiva ocasionada por alguma mudança tecnológica ocorrida nos setores do agronegócio. Assim, é importante definir, para uso desta metodologia, o conceito de um termo usado diversas vezes neste capítulo. É o termo “choque”. O choque é a alteração realizada em algum dos termos descritos do lado direito na equação (3), $(I - A)^{-1}$ ou Y , ou em algum dos coeficientes descritos anteriormente (C_E , C_R , C_M e C_{PIB}), para obtenção de novos valores das variáveis X , Z_E , Z_R , Z_M e Z_{PIB} . Esta alteração é definida pelas características de cada mudança (choque) que se está avaliando.

Para estimar os impactos na economia brasileira com um choque na demanda final (Y), pode-se calcular as equações (3) e (4) com apenas o valor do choque da demanda explicitado no setor correspondente.

Se o choque for na matriz de coeficientes técnicos (A) ou dos demais coeficientes (C_i), então as variáveis X , Z_E , Z_R , Z_M e Z_{PIB} são estimadas com e sem o “choque” definido anteriormente. A diferença entre os dois cenários estimados representa, então, os impactos do choque analisado sobre a economia brasileira.

Esta é uma regra geral para cálculos de impacto; entretanto, dependendo da situação a ser analisada, adaptações devem ser efetuadas para se obter a melhor resposta ao que se deseja analisar.

Resumindo, o objetivo final da aplicação da metodologia descrita é obter novos valores das matrizes X , Z_E , Z_R , Z_M e Z_{PIB} em função de variações exógenas: na matriz de coeficientes técnicos (A), ou na matriz de demanda final (Y), ou nas matrizes de coeficientes (C_i), dependendo do choque a ser avaliado. Ou seja, a partir da ação que gera um determinado choque nos agentes econômicos, o objetivo é identificá-lo e modelá-lo na MIP. Com isto, teremos, ao final, resultados que consideram os efeitos de transbordamento na sociedade e mensurados de maneira similar.

Entretanto, antes de descrever quaisquer análises de impacto, é necessária uma reflexão sobre as consequências diretas dos diferentes tipos de mudança que podem ser analisados, ou seja, precisamos definir os choques a serem dados na MIP. Por exemplo: (a) uma mudança tecnológica tem consequência direta no aumento de produtividade? Neste caso, o choque representa o valor deste aumento. Ou é sobre a redução de insumo? De quanto é este aumento na produtividade ou redução de insumo?; (b) uma mudança política tem consequência direta no aumento e/ou na redução do consumo de determinados itens? De quanto é este aumento ou redução?

Alguns choques poderão ser diretamente modelados na MIP e outros deverão ter seus impactos iniciais previamente analisados para, a seguir, serem inseridos ou modelados na MIP.

5. Exemplos de aplicação

Neste item foram colocados alguns exemplos de aplicação de avaliação de impactos feitos pela Embrapa Instrumentação, focando a aplicação da metodologia apresentada anteriormente. A Tabela 1 descreve, resumidamente, os casos exemplificados, suas características e especificidades. Foram descritos nesta tabela os estudos de impacto de duas tecnologias desenvolvidas pela Embrapa Instrumentação e que já vêm sendo aplicadas (fossa séptica biodigestora e a derriçadeira mecânica de café); duas tecnologias com grande potencial de aplicação e que são estudadas pela Embrapa Instrumentação (detector precoce do HLB nos citros e ferramentas para a agricultura de precisão), e uma mudança de política para estímulo da agroenergia (mudança do ICMS do etanol hidratado no estado de São Paulo). Algumas destas tecnologias já foram descritas em capítulos anteriores. Cada um destes casos é descrito em uma das colunas da Tabela 1. Nas linhas são apresentadas as principais informações referentes a cada um deles (que envolvem ações tecnológicas ou políticas). Na última linha é descrita a referência bibliográfica do trabalho completo mais recente que analisou a tecnologia. Esta informação é de extrema importância para uma melhor análise de cada ação descrita, uma vez que este capítulo tem como objetivo apenas analisar o processo metodológico utilizado para a avaliação de impacto. Portanto, a análise de cada uma das ações aqui exemplificadas é superficial e incompleta. Apesar de os choques (tecnológicos ou políticos) exemplificados estarem descritos em uma mesma tabela (Tabela 1), isto não pressupõe que podem ser analisados comparativamente.

O primeiro exemplo de aplicação é um caso complexo para obtenção dos choques econômicos e avaliação dos impactos na economia brasileira. Isto ocorre porque a tecnologia da fossa séptica biodigestora tem como principal problema a ser resolvido a redução de doenças e mortes provocadas pela falta de saneamento no ambiente rural. Assim, os impactos estimados para esta tecnologia devem estar alinhados com o problema principal a que ela se dedica resolver. Como neste caso o problema é de saúde pública, análises de impacto neste sentido devem ser prioritariamente estimadas. É certo também que, conforme discutido por Costa e Guilhoto

(2011), há impactos econômicos importantes derivados de economias na área da saúde e redução de mortes. Mas há também questões éticas que pesam para não incluí-los. Por exemplo, não estaria certo dizer que a área de saúde reduziria seus gastos, e como valorar uma vida perdida? Entretanto, outras questões econômicas estão envolvidas neste impacto, como o fato de o resíduo da fossa ser um ótimo fertilizante; a construção do sistema da fossa, considerando seu tempo de vida útil, gera demanda em alguns setores da economia, e a redução de doenças gera aumento de produtividade do trabalho das pessoas.

Assim, conforme descrito na Tabela 1, Costa e Guilhoto (2012c) mensuraram os impactos econômicos dos seguintes choques: (i) redução no coeficiente de importação de fertilizantes químicos na agricultura; (ii) aumento na demanda dos setores relacionados à construção da fossa séptica biodigestora, e (iii) aumento na demanda final das famílias, ocasionado por dois fatores: (a) a sua economia com fertilizantes químicos, e (b) o aumento no PIB em função do aumento na produtividade do trabalho pelas doenças evitadas. A Tabela 2 descreve as mudanças necessárias nas equações (3) e (4), as quais representam o modelamento dos choques estimados sobre a MIP, e as equações-base para as análises. Assim, quando alguma das variáveis (matriz ou vetor) descritas naquelas equações apresentam um subscrito diferente, este indica mudança em algum parâmetro delas, de maneira a modelar o problema em análise.

Neste caso, o impacto econômico não foi o resultado principal da análise, conforme já mencionado, mas é descrito na Tabela 3. Considerando estes valores e os valores de instalação das fossas, esta análise permitiu encontrar que para cada R\$ 1,00 investido nesta ação há um retorno econômico de R\$ 4,69 em produção e R\$ 2,55 em renda interna bruta para a sociedade. Entretanto, a mensuração deste impacto econômico só foi possível levando-se em conta os efeitos de transbordamento da ação da fossa séptica biodigestora. Considerando apenas seus impactos sobre a população que a adota, ou seja, seus impactos primários, tais valores, provavelmente, seriam negativos. Por isto o uso do instrumental de avaliação utilizando a matriz de insumo-produto é de extrema importância e deve ser considerado na avaliação desta tecnologia.

Tabela 1. Exemplos de aplicação do método de análise da matriz de insumo-produto na avaliação de impactos de tecnologias e políticas que afetam o meio rural

	Fossa séptica biodigestora	Derradeira mecânica de café	Detector precoce do HLB nos citros	Instrumentos para a agricultura de precisão	Alteração no ICMS do etanol hidratado em SP
Problema(s) que a tecnologia ou política procurou resolver	Redução de doenças e mortes provocadas pela falta de saneamento no ambiente rural.	Aumentar a produtividade da colheita do café de montanha.	Reduzir a disseminação da doença do HLB nos citros, que não possuem métodos curativos.	Redução do desperdício de insumos e da contaminação ambiental provocada por eles.	Reduzir o consumo do combustível mais poluente e não renovável em favor da agroenergia.
Pergunta(s) inicial(is) que a pesquisa deve responder em favor da tecnologia ou política	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminação por microorganismos patogênicos evitada; • Quantidade de nutrientes que podem ser aproveitados como fertilizantes; • Custo da fossa. 	<ul style="list-style-type: none"> • Qual o aumento na produtividade da colheita do café? 	<ul style="list-style-type: none"> • Qual a eficácia da tecnologia para detectar o HLB? • Em quanto o método atual de detecção é eficaz? • Custo do equipamento. 	<ul style="list-style-type: none"> • Qual a redução na quantidade de insumos aplicada na agricultura? • Qual o aumento na produtividade? • Qual a redução na contaminação ambiental? 	<ul style="list-style-type: none"> • Em quanto teria variado a demanda por gasolina? • Em quanto a demanda pelo etanol (produto agroindustrial) teria variado?

(continuação...)

Tabela 1 (continuação)

	Fossa séptica biodigestora	Derradeira mecânica de café	Detector precoce do HLB nos citros	Instrumentos para a agricultura de precisão	Alteração no ICMS do etanol hidratado em SP
Pergunta(s) adicional(is) necessária(s) para análise de impacto	<ul style="list-style-type: none"> • Número de mortes e doenças evitadas; • Número de fossas necessárias; • Quantidade de fertilizante que pode ser substituído. 	<ul style="list-style-type: none"> • Quais agentes estão envolvidos na colheita e quais se beneficiaram do aumento de produtividade? • Tamanho da população. 	<ul style="list-style-type: none"> • Qual será a evolução da doença com a tecnologia proposta (cenário de choque)? • Qual será a evolução da doença com o método atual (cenário-base)? 	-	-
Choque(s) a ser(em) analisado(s); o(s) impacto(s) socioeconômico(s) pela metodologia	<ul style="list-style-type: none"> • Anos de doença evitados; • Construção da fossa; • Redução na compra de fertilizantes. 	-	<ul style="list-style-type: none"> • Demanda por mudas de citros em ambos os cenários; • Produção de citros e suco de laranja em ambos os cenários; • Demanda pelo instrumento de detecção. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alteração na demanda de fertilizantes; • Aumento de produtividade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alteração na demanda de fertilizantes; • Aumento de produtividade.

(continuação...)

Tabela 1 (continuação)

	Fossa séptica biodigestora	Derrçadeira mecânica de café	Detector precoce do HLB nos citros	Instrumentos para a agricultura de precisão	Alteração no ICMS do etanol hidratado em SP
Necessidade de desagregação da MIP	Não.	-	Para dois setores: Citros; Suco de laranja.	Para três setores: cana-de-açúcar; milho; soja.	Para o setor da cana-de-açúcar; Para o estado de São Paulo.
Referência bibliográfica	Costa e Guilhoto (2012c).	Costa e Poppi (2012)	Costa e Guilhoto (2012a).	Costa e Guilhoto (2012b).	Costa e Guilhoto (2011).

No caso da segunda tecnologia descrita na Tabela 1, a derrçadeira de café, o principal efeito é de característica socioeconômica, uma vez que este instrumento afeta o emprego na colheita do café e a produtividade do trabalho nesta atividade, o que acarreta em alteração nos custos de colheita. Entretanto, na referência citada que analisou esta tecnologia, a análise utilizando a matriz de insumo-produto não foi aplicada e, por isto, não são observados as matrizes utilizadas na Tabela 2 e os resultados correspondentes na Tabela 3.

Mas por que isto não foi feito? Como foi descrito no estudo de Costa e Poppi (2012), grande parte do impacto positivo na sociedade resultante da introdução desta ferramenta ocorreu pela escassez de mão de obra para a colheita. Ou seja, há uma demanda por trabalhadores em outros setores da economia que devem, portanto, ter compensado a redução na demanda deles na colheita do café de montanha. Entretanto, não é considerado, na análise utilizando a MIP, o fato de que a economia do país demanda mais trabalhadores, e que a mão de obra disponibilizada pela redução do número de colhedores de café poderá ser absorvida por outros setores. Assim, a análise desta tecnologia na MIP pode ter um impacto negativo, resultante da redução nos coeficientes de emprego e remuneração, até maior do que os impactos positivos causados por ela (aumento da demanda pelo equipamento, aumento da remuneração dos que ficaram na atividade e aumento de renda de parte dos produtores). Ou seja, os impactos econômicos totais da derrçadeira, considerando os efeitos de transbordamento na economia

seriam, então, muito pouco significativos por não levarem em consideração o fator preponderante para o impacto positivo desta tecnologia. Por isto é importante entender também o contexto no qual a tecnologia está inserida para uma correta análise de impacto, mesmo considerando os efeitos de transbordamento para a sociedade, como foi o caso da derriçadeira de café.

Tabela 2. Alterações necessárias nas equações (3) e (4) para a obtenção dos resultados em cada um dos choques descritos na Tabela 1

	Fossa séptica biodigestora	Detector precoce do HLB nos citros	Instrumentos para a agricultura de precisão	Alteração no ICMS do etanol hidratado em SP
Cenário-base	$X = (I - A)^{-1} * Y$ $Z_i = diagonal(Ci) * X$	$X_b = (I - A_b)^{-1} * Y_b$ $Z_{bi} = diagonal(C_{bi}) * X_b$	$X = (I - A)^{-1} * Y$ $Z_i = diagonal(C_i) * X$	$X = (I - A)^{-1} * Y$ $Z_i = diagonal(C_i) * X$
Cenário do choque	$X_a = (I - A_a)^{-1} * Y_a$ $Z_{ai} = diagonal(C_{ai}) * X_a$	$X_c = (I - A_c)^{-1} * Y_c$ $Z_{ci} = diagonal(C_{ci}) * X_c$	$X_d = (I - A_d)^{-1} * Y_d$ $Z_{di} = diagonal(C_{di}) * X_d$	$X_f = (I - A)^{-1} * Y_f$ $Z_{fi} = diagonal(C_i) * X_f$
Cálculo do impacto	$X_a - X$ $Z_{ai} - Z_i$	$X_c - X_b$ $Z_{ci} - Z_{bi}$	$X_d - X$ $Z_{di} - Z_i$	$X - X_f$ $Z_i - Z_{fi}$

A inclusão deste caso que, diferente dos demais descritos na Tabela 1, não utilizou o método da MIP para avaliação de impacto é importante para exemplificar os casos em que o método pode não ser a melhor alternativa para a avaliação de impactos e a demonstração das limitações de seu uso.

As análises realizadas para as duas tecnologias descritas a seguir, o detector de HLB para citros e as tecnologias de agricultura de precisão, são de caráter exploratório, uma vez que o efeito de tais tecnologias, como mensurado nas respectivas análises, ainda não está pronto para ser aplicado na agricultura.

No caso do detector da doença HLB, temos uma tecnologia desenvolvida cuja diferença em relação ao método atualmente aplicado de detecção da doença está bem descrito. Entretanto, ainda não foi desenvolvido um aparelho portátil para aplicação deste método no campo. Com base nos resultados da pesquisa, foi então possível desenvolver um modelo de evolução da doença, considerando a aplicação dos dois métodos de detecção (cenários): o método atual, que consiste na detecção visual, e com o detector precoce sendo utilizado. Isto foi realizado por Costa (2011) e, a partir destes resultados, considerando que a situação da doença já está estabilizada, foram identificadas as diferenças existentes no setor da citricultura em cada um dos dois cenários. Estas diferenças foram aplicadas como

choque na MIP da economia brasileira, sendo necessário, para isto, a desagregação dos principais setores que sofreram os choques: produção de citros e produção de suco de laranja. Portanto, os resultados obtidos nesta análise, descritos na Tabela 3, representam as diferenças dos impactos anuais no país ocasionados por um cenário de estabilização da doença nos patamares que devem ser observados no futuro, considerando que a doença será detectada pelo detector precoce ou pela detecção visual. A alteração nas matrizes utilizadas para esta avaliação é descrita na Tabela 2. Verifica-se, neste caso, que as matrizes de coeficientes técnicos (A), de demanda final (Y) e dos coeficientes de remuneração e emprego (C_E e C_R) foram alteradas tanto para o cenário de choque quanto para o cenário-base. Isto ocorreu porque, ambos foram modificados em função de ter sido analisado um cenário futuro estimado nos dois casos: o cenário-base considera o que poderá ocorrer se a doença continuar sendo detectada visualmente e o cenário do choque o que poderá ocorrer se a doença passar a ser detectada precocemente pelo aparelho proposto.

A análise dos impactos, considerando-se o efeito de transbordamento da aplicação desta tecnologia, é importante, uma vez que o impacto econômico imediato para o adotante da tecnologia deverá ser negativo e, portanto, assim como no caso da fossa séptica biodigestora, não descreve com exatidão seus impactos desejados. Além disso, também como no primeiro caso descrito na Tabela 1, para os efeitos desejados, a tecnologia deve ser adotada em massa e, para isto, deve contar com o apoio governamental. Portanto, uma avaliação de impacto que mostre os impactos sobre toda economia é um instrumento importante para os gestores na adoção de políticas públicas adequadas.

No caso da agricultura de precisão, há não apenas uma, mas um conjunto de tecnologias que tem como foco um mesmo objetivo, que é a redução do desperdício de insumos agrícolas. Esta redução pode afetar: a contaminação do meio ambiente, redução no consumo de insumos e/ou o aumento da produtividade. Neste caso, apesar de já existirem tecnologias que são aplicadas na agricultura, estas são ainda pouco utilizadas no país e seus efeitos, principalmente para as condições brasileiras, ainda precisam de uma avaliação aprimorada, como descrito por Costa e Guillhoto (2012a). Por isso, os impactos analisados neste caso, cujos resultados são descritos na Tabela 3, podem ser considerados, entre os analisados, os mais incertos. Neste estudo, os autores analisaram as potenciais culturas e o percentual delas

para que as técnicas de agricultura de precisão sejam efetivas, e para analisar o impacto delas na economia foi necessária a desagregação destas culturas agrícolas (cana-de-açúcar, milho e soja) na MIP. As demais alterações na MIP necessárias para esta análise são descritas na Tabela 2.

Neste caso, o uso da MIP para análise dos impactos é uma informação adicional para estimular, ou não, os gestores na adoção de políticas públicas para incentivar as práticas. Entretanto, apesar dos choques descritos neste trabalho apresentarem algumas especificidades relativas ao uso da agricultura de precisão, outras ações podem originar impactos semelhantes como, por exemplo, o melhoramento genético das culturas que resultam em aumento de produtividade e/ou redução no uso de insumos.

Uma restrição importante no caso de avaliar os impactos do aumento da produtividade agrícola na MIP, seja por quaisquer tecnologias que a promovam, é o fato de que este aumento pode também ocasionar alterações no preço destes produtos, como foi descrito por Costa e Freitas (2007). Esta é uma restrição metodológica da MIP. A inclusão de choques de mudança de preços na MIP é, inclusive, um desafio futuro no desenvolvimento de métodos de análises com este instrumental.

Conforme descrito na introdução deste capítulo, as avaliações de impacto não se restringem a alterações tecnológicas. Assim, a Tabela 1 apresenta, como último exemplo de aplicação da metodologia para a avaliação de impactos, um choque decorrente de mudança na política que afeta a agricultura brasileira. O exemplo é voltado para o choque no mercado de etanol, que é um dos principais produtos agroindustriais brasileiros, a principal agroenergia produzida no país e cujo estímulo é um típico exemplo da política voltada para a sustentabilidade econômica ou economia verde (DINIZ; BERMAN, 2012; SCHAEFFER et al., 2012). Confirmando isto, Costa et al. (2013) mostram que a substituição de 15% de gasolina C por etanol hidratado no país pode gerar 117 mil novos empregos e R\$ 236 milhões em remuneração na economia brasileira. Ou seja, políticas voltadas ao estímulo deste biocombustível deveriam ser uma das principais políticas ambientais, energéticas, sociais e econômicas do país.

A política de incentivo ao etanol descrita na Tabela 1 foi a redução do ICMS do etanol hidratado no estado de São Paulo. Esta política foi implementada no estado a partir de 2004, e o objetivo da análise desta política utilizando a MIP realizada por Costa e Guilhoto (2011) foi identificar seu impacto na economia brasileira. Para isto foi necessário desagregar o setor

de cana-de-açúcar e a matriz do estado de São Paulo separadamente da matriz do restante do país. Neste caso, o choque dado foi em relação à alteração na demanda final (Y) dos setores produtores de etanol hidratado e da gasolina C, que é seu substituto, conforme descrito na Tabela 2. Assim, uma análise econômica para estimar tais variações de demanda provocadas por este choque foi previamente realizada. Mas por que, além desta estimativa de mudança de demanda, foi necessário avaliar os impactos na economia? Ou seja, qual a importância de acrescentar, na análise, a avaliação com a MIP? Conforme descrito na Tabela 1, o objetivo principal de uma política deste tipo (incentivo ao bicomcombustível em detrimento do derivado de petróleo) é de ordem ambiental, por reduzir poluição e a demanda pelo produto não renovável. Entretanto, impactos econômicos importantes podem também advir desta ação. Tais impactos são importantes, neste caso, não apenas para o produtor final dos combustíveis envolvidos, mas para toda a cadeia produtiva, o que envolve, de maneira significativa, a produção agrícola. Assim, a mensuração destes impactos e seus efeitos de transbordamento sobre toda a cadeia produtiva do país é essencial para ajudar a tomada de decisão de políticas.

A Tabela 3 mostra os resultados encontrados pelos autores para os principais impactos estimados na aplicação dos choques utilizando a metodologia de análise de impacto descrita para cada um dos exemplos mostrados. As ações analisadas encontram-se descritas nas colunas, e os resultados obtidos para cada uma das principais variáveis analisadas estão nas linhas. Assim, uma das vantagens deste método é alinhar os resultados de impactos de diferentes ações em uma mesma amplitude (que é a economia brasileira). Portanto, analisar os resultados descritos nesta tabela de maneira comparativa é algo fácil, simples e tentador. Entretanto, da mesma maneira que foi descrita anteriormente, a análise comparativa dos resultados, apesar de eles estarem mensurados para as mesmas variáveis e na mesma amplitude, não é incentivada. As diferenças entre as ações que impedem tal comparação são descritas a seguir.

Tabela 3. Resultados dos impactos anuais das tecnologias e políticas descritas na Tabela 1 para a economia brasileira utilizando as matrizes de insumo-produto alteradas como descrito na Tabela 2

	Fossa séptica biodigestora	Detector precoce do HLB nos citros	Instrumentos para a agricultura de precisão	Alteração no ICMS do etanol hidratado em SP
Impacto no Valor Bruto da Produção – VBP (milhões de reais)	3.036	14.151	19.886	2.094
Impacto no Produto Interno Bruto – PIB (milhões de reais)	1.651	5.820	10.841	1.140
Impacto no valor das remunerações (milhões de reais)	588	2.316	3.148	456
Impacto no número de empregos	51.473	266.923	229.893	81.582

Cada uma das ações tecnológicas ou de políticas descritas tem características distintas. Por exemplo, seria incorreto dizer que a fossa séptica biodigestora, que é uma tecnologia que, se aplicada, pode reduzir o número de mortes no país, mas que foi uma das que apresentaram menores impactos na geração de emprego é, entre as opções exemplificadas, aquela que gera menor impacto social. Igualmente, seria incorreto afirmar que as técnicas de agricultura de precisão são, entre as ações descritas, aquelas com maior potencial de benefícios sociais e econômicos no país. Deve-se entender o contexto da análise que foi realizada para esta tecnologia, onde, em função da não concordância dos efeitos dela entre os autores, foram estimados cenários

para os quais a tecnologia caminha, mas que não estão ainda atendidos. Os impactos descritos para a tecnologia da detecção precoce do HLB nos citros, assim como para a agricultura de precisão, apesar de apresentar um grande impacto socioeconômico, de um lado sua importância vai além, pois a adoção de ambas pode reduzir a contaminação ambiental por agrotóxicos. De outro lado, a importância de ambas também está limitada a outras ações, principalmente políticas, de incentivo à sua adoção para que tais resultados possam ser alcançados. Já as ações políticas como a redução do ICMS do etanol, por si só, já são um incentivo que causa, de uma só vez e em uma só ação, todos os impactos sociais e econômicos descritos na Tabela 3. Além disto, a comparação desta última ação com as demais seria errônea porque estes impactos estão relacionados à ação de um único estado da federação, enquanto os demais se referem a ações aplicadas a todo território nacional.

Há ainda outras características das análises de impacto ressaltadas na introdução deste capítulo que podem ser discutidas a partir do uso do método e dos exemplos apresentados. A seguir foi realizada tal discussão, considerando-se as diferenças das análises entre: *ex ante*, *ex post*, potenciais e efetivas. Isto foi feito com o objetivo de deixar mais claro as diferenças e/ou similaridades entre elas, o que contribui para esta discussão.

6. Análises de impacto *ex ante*, *ex post*, potenciais e efetivos

Análises de impacto *ex ante* são, geralmente, análises de impactos potenciais uma vez que ainda não foram adotadas pela sociedade. Entretanto, podemos elaborar cenários considerando diferentes graus de adoção. Já as análises *ex post* podem ser dos dois tipos: potenciais e efetivas. São efetivas se consideram apenas a população que adota a ação analisada, e potenciais se consideram toda a população potencialmente beneficiada, e não apenas aquela que efetivamente a adota. Mas será que esta última situação não poderia ser, então, chamada de análise *ex ante*, uma vez que ainda não ocorreu?

Portanto, para dizer se uma análise é *ex ante* ou *ex post*, inicialmente deve-se conceituar cuidadosamente estes termos. Dizer que a análise de impacto de uma tecnologia é *ex post*, por exemplo, apenas porque já vem sendo adotada parcialmente pela sociedade seria incorreto se avaliarmos o efeito potencial dela. Mas se multiplicarmos os resultados obtidos desta análise potencial pelo percentual da população que adota a tecnologia, então podemos ter os resultados da análise efetiva a partir desta primeira.

Entretanto, há tecnologias, como no caso da fossa séptica biodigestora e do detector do HLB dos citros que, caso não sejam massivamente adotadas, seus impactos são de difícil mensuração².

² Para melhor entendimento desta afirmação, devem ser lidos os trabalhos de impacto referentes a cada uma destas duas tecnologias descritos na Tabela 1.

Além disto, há diferentes graus de análises *ex ante*. Por exemplo, a análise da fossa séptica biodigestora, apesar de já ser adotada parcialmente, como descrito anteriormente, pode ser uma análise *ex ante* em relação aos seus efeitos potenciais. Já a análise do detector do HLB dos citros tem os resultados de pesquisa relacionados à sua efetividade concluídos, e a análise de impacto

dele *ex ante* à sua aplicação no campo. Mas há ainda a análise de impacto relacionada ao potencial de outra técnica (a agricultura de precisão), que não tem os resultados de pesquisa relacionados à sua efetividade acordados entre os pesquisadores da área. Portanto, a análise de impacto da agricultura de precisão é, entre os descritos, a que se encontra mais longe da realidade. Neste caso, foram avaliados apenas cenários exploratórios que esta tecnologia caminha para obter, conforme mencionado anteriormente, e outras tecnologias que caminham na mesma direção que, se alcançadas, teriam os mesmos impactos.

Finalmente, cabe discutir aqui qual tipo de análise é mais importante: *ex ante* ou *ex post*? Ou melhor, porque fazer uma ou outra? Obviamente, a importância de uma ou outra depende do contexto para o qual se deseja fazer tal análise. Análises *ex post* respondem ao valor do impacto que foi gerado. Assim, estas serão utilizadas para mostrar o quanto determinada ação, já executada, foi boa ou não. Já as análises *ex ante* dizem qual o valor do impacto que pode ser gerado por determinada ação e, portanto, devem ser utilizadas para incentivar, ou não, determinadas linhas de pesquisa, ou um produto, ou alguma ação política.

É importante também destacar que, mesmo os impactos efetivos (*ex post*), apesar de o nome dar uma falsa impressão de ter sido o que realmente foi observado, é um impacto estimado, assim como análises de impacto *ex ante*. Este fato é uma característica própria das análises econômicas que, ao contrário de experimentos de pesquisa, não têm um público fechado de influências externas que podem impactar o resultado da pesquisa. Assim, pode-se apenas estimar os efeitos de determinada ação no ambiente “não controlado dentro de uma estufa”.

7. Considerações finais

É importante ressaltar que, muito dificilmente, todos os impactos, potenciais ou efetivos, de uma ação (tecnológica, política ou de outra natureza) serão corretamente e/ou totalmente mensurados. Por exemplo: no caso da fossa séptica biodigestora, é difícil mensurar o impacto das vidas salvas pela sua introdução no ambiente rural; no caso da detecção precoce do HLB dos citros, sua introdução pode também ter impactos sobre o preço mundial da fruta e do seu suco. Portanto, toda e qualquer análise de impacto é apenas

uma estimativa que deve levar em consideração os pontos mais importantes e possíveis de serem mensurados de determinada ação.

Neste sentido, há diferentes maneiras de mensurar os impactos socioeconômicos e cada uma se adequa melhor à realidade que a ação analisada visa alcançar. Em relação à metodologia apresentada, se há uma ação cujos impactos socioeconômicos são maiores no âmbito dos efeitos de transbordamento dela, como no caso da fossa séptica biodigestora e de impactos de políticas que aumentam a demanda de um produto em detrimento de outro, a mensuração de tais efeitos são importantes para sua análise.

De outra maneira, se uma ação irá causar impactos em longo prazo, como no caso do uso do detector precoce do HLB nos citros, a previsão deste impacto deve ser identificada. Já se os impactos se referem a uma ação que já ocorreu e se deseja mensurar seus impactos de causa e efeito, como nos exemplos descritos na revisão de literatura (impacto da renda agrícola no IDH; da produtividade agrícola nas exportações; da pesquisa agrícola sobre o consumidor; e do melhoramento genético no preço dos alimentos), análises econométricas são mais apropriadas. Nestes casos, a estimativa dos efeitos de transbordamento delas pode ou não ser feita a partir da importância destes. Por exemplo, se sua efetividade depende da aplicação de políticas que estimulem ou imponham sua aplicação, como no caso do detector precoce do HLB, os efeitos de transbordamento são importantes para a sensibilização do poder público em relação à tal ação.

Já no caso da derriçadeira de café, cujos efeitos socioeconômicos são apropriados prioritariamente para os agentes que irão utilizar a tecnologia, e seus impactos na sociedade dependem das condições econômicas, mais do que dos efeitos de transbordamento, o uso da MIP para estimar seus impactos não é o mais importante.

Referências

ALMEIDA, C. O. de; FUKUDA, W. M. G. (Ed.). **Memórias formosas**: a trajetória de uma variedade de mandioca da seleção à avaliação de impactos. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, 2010. 88 p.

BARROS, J. R. M. Efeitos da pesquisa agrícola para o consumidor. In: SEMINÁRIO SOBRE OS IMPACTOS DA MUDANÇA TECNOLÓGICA DO SETOR AGROPECUÁRIO NA ECONOMIA BRASILEIRA, 2001, Brasília. **Anais...** Brasília: [s.n.], 2001.

BONELLI, R. Impactos econômicos e sociais de longo prazo da expansão agropecuária no Brasil: revolução invisível e inclusão social. In: SEMINÁRIO SOBRE OS IMPACTOS DA MUDANÇA TECNOLÓGICA DO SETOR AGROPECUÁRIO NA ECONOMIA BRASILEIRA, 2001, Brasília. **Anais...** Brasília: [s.n.], 2001.

BRANDÃO, A. S. P. Aumento de produtividade e exportação: uma análise exploratória. In: SEMINÁRIO SOBRE OS IMPACTOS DA MUDANÇA TECNOLÓGICA DO SETOR AGROPECUÁRIO NA ECONOMIA BRASILEIRA, 2001, Brasília. **Anais...** Brasília: [s.n.], 2001.

COSTA, C. C. **Cenários Futuros da Citricultura Brasileira determinados pelo HLB (greening)**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011, 22 p. (Embrapa Instrumentação. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 34).

COSTA, C. C.; FREITAS, R. E. Contribuição do melhoramento genético para a redução de preço dos alimentos. **Revista de Economia Agrícola**, [S. l.], v. 54, p. 59-73, 2007.

COSTA, C. C.; GUILHOTO, J. J. M. Impactos econômicos do sistema de detecção e eliminação precoce de citros com huanglonging. **Revista de Economia e Agronegócio**, [S. l.], v. 9, p. 347-368, 2012a.

_____. Impactos potenciais da agricultura de precisão sobre a economia brasileira. **Revista de Economia e Agronegócio**, [S. l.], v. 10, n. 2, p. 117-204, 2012b.

_____. Importância de uma política de saneamento rural no Brasil. In: CONGRESSO DA SOBER 50., 2012, Vitória. Vitória: [s.n.], 2012c.

_____. O papel da tributação no desenvolvimento econômico: como alíquotas diferenciadas de ICMS sobre etanol e gasolina ajudaram o Estado de São Paulo. **Economia Aplicada**, [S. l.], v. 15, p. 369-390, 2011.

COSTA, C. C.; POPPI, L. **Impactos socioeconômicos do sistema de derriça mecanizado portátil na colheita de café de montanha no Brasil**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2012, 27 p. (Embrapa Instrumentação. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 36).

COSTA, C. C.; GUILHOTO, J. J. M.; MORAES, M. A. F. D. Impactos sociais do aumento de demanda de etanol hidratado versus gasolina C na economia brasileira. **Revista Econômica do Nordeste**, [S. l.], v. 44, n. 1, p. 45-58, 2013.

DINIZ, E. M.; BERMAN, C. Economia verde e sustentabilidade. **Estudos Avançados**, [S.l.], v. 26, n. 74, p. 331-339, 2012.

MELLO, L. M. R. **Avaliação de impactos econômicos de tecnologias geradas da Embrapa Uva e Vinho - 2005**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho. 2006. 26 p. (Embrapa Uva e Vinho. Documentos, 58).

MILLER, R. E.; BLAIR, P. D. **Input-Output Analysis: foundations and extensions**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

MULLER, A. L. Quesnay's theory of growth: a comment. **Oxford Economic papers, new series**, Oxford, v. 30, n. 1, p. 150-156, 1978.

SCHAEFFER, R.; LUCENA, A. F. P.; BORBA, B. S. M. C.; NOGUEIRA, L. P. P.; RATHMANN, R.; SORIA, R. Energia e economia verde: cenários futuros e políticas públicas. Rio de Janeiro: Fbds, 2012. 56 p. (Coleção de estudos sobre diretrizes para uma

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

economia verde no Brasil). Disponível em: <http://fbds.org.br/fbds/article.php3?id_article=1021>. Acesso em: 06 de fev. 2015.

SEMINÁRIO SOBRE OS IMPACTOS DA MUDANÇA TECNOLÓGICA DO SETOR AGROPECUÁRIO NA ECONOMIA BRASILEIRA, 2001, Brasília, DF. Anais... Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica: Embrapa-SEA, 2002. 241 p. (EMBRAPA-SEA. Documentos, 5).

TUPY, O.; PRIMAVESI, O.; RODRIGUES, A. A. **Avaliação dos impactos econômicos, sociais e ambientais de tecnologias da Embrapa Pecuária Sudeste**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2006. (Embrapa Pecuária. Documentos, 55).

VEDOVOTO, G. L.; MARQUES, D. V.; SOUZA, M. O.; AVILA, A. F. D.; RIBEIRO, L. F. M. Avaliação multidimensional dos impactos de inovações tecnológicas: o caso da Embrapa. In: CONGRESSO ABIPTI: OS DESNÍVEIS REGIONAIS E A INOVAÇÃO NO BRASIL, 2008, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: [s.n], 2008. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/18204/1/12-Aval_Multidimensional_Impactos_Inovacoes_Tecnol.pdf>. Acesso em: 06 fev. 2015.



Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

