

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

ARRANJO DE SENSORES DE GÁS DE BAIXO CUSTO COM POLIANILINA COMO CAMADA ATIVA USADO EM NARIZ ELETRÔNICO PARA MONITORAMENTO DA MATURAÇÃO DE BANANA.

Alexandra Manzoli^{2*}, Clarice Steffens^{1,2}, Rafaella T. Paschoalin^{1,2}, Paulo S. P. Herrmann Jr²

1-Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus de São Carlos, São Carlos - SP

2-Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio/Embrapa Instrumentação Agropecuária
Caixa Postal 741, 13560-970, São Carlos – SP – alexandra@cnpdia.embrapa.br*

Resumo: Um sistema de sensores de gás de baixo custo, com polianilina (PANI) como camada ativa, foi utilizado em um nariz eletrônico para o monitoramento da maturação de banana. A técnica de formação de trilhas foi utilizada na obtenção de eletrodos de grafite interdigitados sobre papel vegetal, sendo que na área impressa desses eletrodos foi depositado, por polimerização *in-situ*, um filme fino de PANI. Foi avaliado o desempenho de arranjos de sensores dopados com distintos ácidos (ácido clorídrico (HCl), ácido metanosulfônico (MSA), ácido p-toluenosulfônico (TSA) e ácido canforsulfônico (CSA)) no monitoramento de compostos orgânicos voláteis (VOCs), incluindo o etileno, emitidos durante o amadurecimento da banana. O arranjo de sensores, sem o sensor de PANI dopado com HCl, foi capaz de produzir um padrão distinto de sinal, descrito como uma assinatura (impressão digital), que pôde ser usado para caracterizar a maturação de bananas.

Palavras-chave: *polímero condutor, nariz eletrônico, sensor de gás de baixo custo.*

Low-cost gas sensors array with polyaniline as active layer used in electronic nose for monitoring banana ripeness.

Abstract: A low-cost gas sensors system with polyaniline (PANI) as active layer was used in an electronic nose for monitoring the banana ripeness. The line-patterning technique was used to obtain interdigitated graphite electrodes on tracing paper, and in the printed area of these electrodes was deposited a thin film of PANI by *in-situ* polymerization. It was evaluated the performance of sensors array doped with distinct acids (hydrochloric acid (HCl), methanesulfonic acid (MSA), p-toluenesulfonic acid (TSA) and camphorsulfonic acid (CSA)) in monitoring of volatile organic compounds (VOCs), including ethylene, emitted during ripening of banana. The sensors array, without the PANI-HCl sensor, was able to produce a distinct pattern of signals, taken as a signature (fingerprint) that can be used to characterize bananas ripeness.

Keywords: *electronic nose, conducting polymer, low-cost gas sensors*

Introdução

A estimativa do grau de maturidade dos frutos na colheita é de grande importância, pois frutos fisiologicamente imaturos não completaram o seu crescimento, enquanto frutos colhidos em um estágio muito avançado de maturidade são mais suscetíveis às doenças e se deterioram rapidamente [1]. A avaliação e controle da qualidade, tanto durante a produção como no armazenamento, é de primordial importância para a comercialização de frutos de melhor qualidade. Com o objetivo de minimizar as perdas de produção e também preservar as características originais

de cada fruto, aparelhos eletrônicos têm um grande potencial para aplicação em problemas práticos tecnológicos. A estratégia para a utilização de sistemas de nariz eletrônico envolve o uso de sensores sensíveis aos compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos durante a maturação dos frutos [2]. Estes sensores não são específicos, já que sua resposta é um perfil global às várias espécies químicas presentes nos compostos orgânicos voláteis, incluindo o etileno. Esse comportamento é conhecido como seletividade global [2].

A utilização de nariz eletrônico com sensores baseados em polímeros condutores tem se mostrado muito promissor. A polianilina (PANI) é altamente estável sob condições ambiente e, possui um vasto leque de propriedades, tais como alta condutividade elétrica, reversibilidade redox e facilidade de síntese e dopagem em solução aquosa [3,4]. Interesse tem-se centrado sobre a descoberta de que os ácidos com certos grupos funcionais podem ser usados para processar a forma esmeraldina do polímero diretamente da solução [5]. Um dos principais desdobramentos é a combinação de PANI com alguns dopantes. Tem sido demonstrado que alguns dopantes podem afetar fortemente a morfologia e as propriedades elétricas dos filmes finos poliméricos usados nos sensores [6-8].

No presente estudo, sensores de gás de baixo custo foram construídos por meio da técnica de formação de trilhas [9], a qual foi utilizada na construção de eletrodos interdigitados de grafite sobre papel vegetal, que foi revestido com um filme fino de PANI obtido por meio da técnica de polimerização *in-situ* [10]. A influência de distintos dopantes (HCl, MSA, TSA e CSA) no desempenho destes sensores, utilizados em um sistema de nariz eletrônico, foi investigada na detecção dos compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos durante o amadurecimento de bananas.

Experimental

A água foi purificada ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) em sistema Milli-Q (Millipore Inc.). N_2 de alta pureza foi adquirido da White Martins Gases Especiais. Anilina (Aldrich) foi previamente destilada antes de usar. Os ácido clorídrico (HCl), metanosulfônico (MSA), p-toluenosulfônico (TSA) e canforsulfônico (CSA), o hidróxido de amônio e o persulfato de amônio (Merck) foram de grau analítico. Uma pasta aquosa de grafite comercial, Aquadag E (Acheson Co., Ontário, Canadá), foi utilizada. O papel vegetal (gramatura $63 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) foi adquirido em papelaria local. Três conjuntos de bananas verdes (*Musa sp.*) foram adquiridos em um supermercado local.

Filmes finos de PANI-HCl foram depositados por polimerização *in-situ* [10] sobre eletrodos interdigitados de grafite impressos sobre papel vegetal. Os eletrodos interdigitados de grafite consistem em 11 pares paralelos com 0,25 mm de largura, separados por lacunas de 0,5 mm

construídos com a técnica de formação de trilhas, como descrito anteriormente [9]. Os sensores de PANI-HCl foram desdopados por imersão em solução 0,1 M de NH_4OH por 30 s e, redopado por 90 s em uma solução 0,1 M do ácido dopante investigado. A resistência elétrica dos eletrodos interdigitados de grafite e dos sensores de PANI dopados com vários ácidos foi medida em ar com multímetro comercial (Fluke).

Cada um dos quatro sensores no arranjo foi dopado com um dos seguintes ácidos: HCl, MSA, TSA, CSA. Este arranjo de sensores foi testado em um nariz eletrônico na detecção dos compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos durante o amadurecimento de banana. Cachos verdes de banana (*Musa Cavendish*) foram inicialmente utilizados para a coleta dos dados experimentais, pois todas as bananas de um mesmo cacho amadurecem simultaneamente durante as medições com o nariz eletrônico. O critério de maturação foi a cor da casca da banana. As bananas foram mantidas em temperatura ambiente por 30 minutos antes do início da medição. Posteriormente, o nariz eletrônico composto do arranjo de quatro sensores foi introduzido na câmara de 4,5 L contendo as bananas verdes e, assim, os dados foram obtidos a cada 5 min por 84 h. Este experimento foi realizado em triplicata, utilizando um novo arranjo de sensores e um novo cacho de bananas em cada repetição. A câmara de vidro possui um furo de 0,3 cm de raio, que permite trocas gasosas com o ar circunvizinho. Todos os experimentos foram realizados em um ambiente controlado. A temperatura e a umidade de dentro da câmara foram medidos a cada cinco minutos por um termohigrômetro (MINIPA MT-241).

O sistema eletrônico é composto por cinco voltímetros independentes que trabalham em paralelo, sendo que o ganho é ajustado manualmente para permitir a otimização da faixa de conversão analógico-digital. Uma corrente pulsada constante foi fornecida a cada sensor através de uma fonte de corrente modulada de largura de pulso de frequência de 1,0 KHz, ajustada para manter a linha de base de cada um dos sensores (no ar de laboratório) no mesmo valor de 400 mV. O sistema eletrônico foi desenvolvido com um microcontrolador 16F88. Este microcontrolador possui um modulador de largura de pulso (PWM) para gerar um modo em mV. O sistema - circuito eletrônico, sensores de gás, câmara de 4,5 L e software de computador - é descrito como um nariz eletrônico de baixo custo.

Como a corrente através de cada sensor é mantida constante durante todo o experimento (ver os valores de corrente nos Resultados), a voltagem sobre o sensor é proporcional à sua resistência pela lei de Ohm. Uma análise multivariada foi realizada por meio da Análise de Componentes Principais (PCA). O primeiro componente principal, PC 1, tem a maior variância possível, PC 2, a segunda maior e assim por diante [11].

Resultados e Discussão

Arranjos com quatro sensores foram utilizados em um sistema de nariz eletrônico para monitorar o amadurecimento de bananas. Nestes experimentos, a variação da temperatura e da umidade relativa foi de 25-27° C e 43-81%, respectivamente, sendo utilizadas amostras de 500 g de bananas.

A Figura 1 mostra a resposta média de três arranjos de sensores aos COVs emitidos durante o amadurecimento de uma penca contendo quatro bananas. Nesta Figura, devido a subtração dos valores da linha de base, os valores de voltagem começam em cerca de 0 V.

Como a resistência elétrica dos eletrodos interdigitados de grafite foi superior a 40 M Ω , a corrente através do papel vegetal pode ser considerado desprezível. As resistências dos sensores de PANI com os quatro diferentes dopantes foram: HCl ($5,0 \pm 0,3 \text{ k}\Omega$), TSA ($12,3 \pm 0,4 \text{ k}\Omega$), CSA ($20,2 \pm 0,5 \text{ k}\Omega$) e MSA ($22,7 \pm 0,1 \text{ k}\Omega$). Essas medições foram realizadas no ar do laboratório, antes dos sensores serem colocados na câmara do nariz eletrônico. Na câmara, a linha de base de cada sensor foi ajustada para o mesmo valor de 400 mV. Assim, os valores de corrente aplicada em cada sensor foram 80,0 μA para o dopado com HCl, 32,0 μA para o dopado com TSA, 19,8 μA para o dopado com CSA e 17,6 μA para o dopado com MSA.

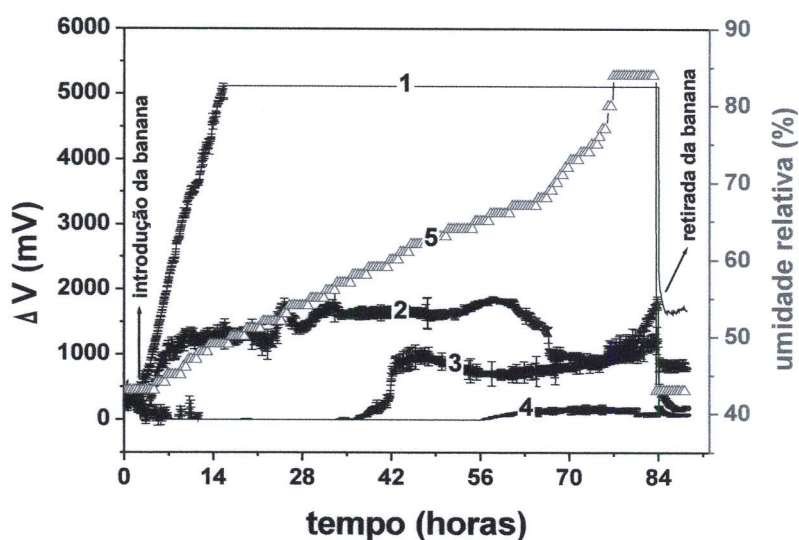


Figura 1. Resposta média dos três arranjos de sensores aos voláteis emitidos durante o amadurecimento de uma penca com quatro bananas. Cada um dos quatro sensores no arranjo foi dopado com um dos seguintes ácidos: (1) HCl, (2) CSA, (3) TSA, (4) MSA e, a curva (5) representa a umidade relativa durante todo o experimento.

Pode ser observado na Fig. 1 que os quatro sensores do arranjo diferiram amplamente em seus níveis de sensibilidade aos COVs emitidos durante o amadurecimento da banana. Dessa forma, a resposta desses sensores deve ser associado com o tipo de dopante utilizado. Cada dopante pode fornecer um tipo de seletividade ao sensor, conhecido como reconhecimento molecular [12]. Nota-se que os três arranjos de sensor apresentaram resultados semelhantes. A variação da umidade relativa durante todo o experimento (curva 5) torna claro que o sinal do sensor não foi afetado pela umidade.

Como os COVs emitidos no amadurecimento da banana são normalmente misturas complexas [13], torna-se quase impossível encontrar sensores que correspondam a cada componente individual da mistura dos voláteis. Por meio da PCA (Fig. 2a) foi possível diferenciar e agrupar os dopantes utilizados nos sensores com relação aos níveis de sensibilidade aos COVs. O sensor dopado com HCl apresentou características que o separa dos outros sensores no diagrama da PCA. A Fig. 2b apresenta a primeira componente principal (PC 1), com e sem o sensor de PANI-HCl, em função do tempo.

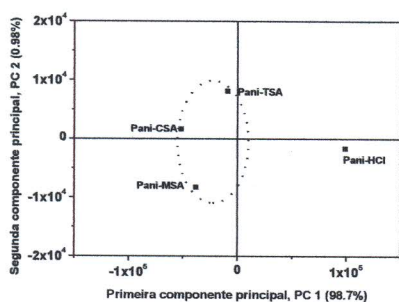


Figure 2 (a). Diagrama da PCA do primeiro e segundo componentes principais.

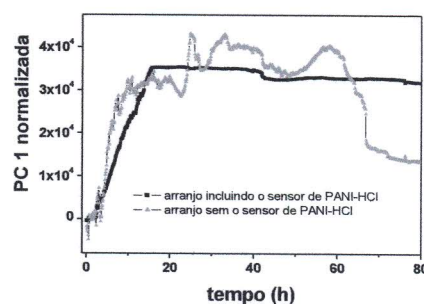


Figura 2 (b). PC 1 normalizada em função do tempo.

Pode ser visto na Figura 2(a) que o arranjo de sensores sem o sensor de PANI-HCl foi capaz de produzir um padrão distinto temporal, descrito como uma assinatura (impressão digital), o qual pode ser usado para monitorar o amadurecimento de bananas. Este perfil indica o estado de maturação inicial, caracterizado por uma baixa produção de dióxido de carbono ou absorção de oxigênio, seguido por um patamar mostrando a produção de etileno até 58 horas e, depois disso, a fase final com declínio do sinal. Esses aspectos são característicos da fase de climatério padrão da banana com respiração acelerada [14]. Assim, esta impressão digital correlaciona os dados do sensor com o estado de maturação da banana. As oscilações observadas na curva de PC 1 sem o sensor de PANI-HCl podem estar relacionadas com variações em compostos e em suas concentrações durante o amadurecimento da banana. O arranjo de sensores com o sensor de PANI-HCl mostrou uma resposta inicial aguda no PC 1 com a saturação após 14 h, quando o circuito

eletrônico atingiu seu limite máximo. O circuito eletrônico utilizado tem uma voltagem máxima de saída dc de 5 V e, acima deste limite, é incapaz de detectar outros voláteis (ver curva 1, Figura 1). Esta saturação não foi observada com os sensores dopados com CSA, TSA e MSA, Fig.1.

Conclusões

Os sensores apresentaram alterações, dependentes do dopante usado, em suas respostas de resistência elétrica durante a exposição aos COVs emitidos no amadurecimento das bananas. Estes resultados abrem a possibilidade desses arranjos de sensores dopados com CSA, TSA e MSA serem utilizado em narizes eletrônicos na resolução de problemas tecnológicos. O desenvolvimento deste equipamento de baixo custo proporcionará um acompanhamento mais eficiente da maturação dos frutos, trazendo aos consumidores produtos de melhor qualidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (IBAS 380899/2010-8) e a FAPESP (2010/04188-6 e 2009/08244-0) pelo suporte financeiro a esta pesquisa.

Referências Bibliográficas

1. D.G. Coursey; O.J. Burden; J.E. Rickard *Acta Horticultural* 1976, 57, 135.
2. E. Llobet; E.L. Hines; J.W. Gardner; S. Franco *Meas. Sci. Technol.* 1999, 10, 538.
3. C. Steffens; A. Manzoli; E. Francheschi; M.L. Corazza; F.C. Corazza; J.V. Oliveira; P.S.P. Herrmann *Synth. Met.* 2009, 159, 2329.
4. Y. Yang; A.J. Heeger *Nature* 1994, 372, 344-346.
5. S.A. Piletsky; A.P.F. Turner *Electroanalysis* 2002, 14, 317.
6. E.D. Brugnollo; L.G. Paterno; F.L. Leite; F.J. Fonseca; C.J.L. Constantino; P.A. Antunes; L.H.C. Mattoso *Thin Solid Films* 2008, 516, 3274.
7. F.L. Leite; M.O. Neto; L.G. Paterno; M.R.M. Ballester; I. Polikarpov; Y.P. Mascarenhas; P.S.P. Herrmann; L.H.C. Mattoso; O.N. Oliveira Jr. *J. Colloid Interf. Sci.* 2007, 316, 376.
8. J. Feng; A.G. MacDiarmid *Synth. Met.* 1999, 102, 1304.
9. D. Hohnholz; A.G. MacDiarmid *Synth. Met.* 2001, 121, 1327.
10. R.V. Gregory; W.C. Kimbrell; H.H. Kuhn *Synth. Met.* 1989, 28, C823.
11. I.T. Jolliffe, *Principal Component Analysis*, 2nd ed.; Springer: New York, NY, USA, 2002; pp. 299-335.
12. T. Vikki; L.O. Pietila; H. Osterholm; L. Ahjopalo; A. Takala; A. Toivo; K. Levon; P. Passiniemi; O. Ikkala *Macromolecules* 1996, 29, 2945.
13. D. Mayr; T. Mark; W. Lindinger; H. Brevardb; C. Yeretian *Int J Mass Spectrom.* 2003, 223, 743.
14. H. Adbullah; M.C.C. Lizada; S.C. Tan; E.B. Pantastico; S.C. Tongdee, Storage of banana. In *Fruit Development, Postharvest Physiology, Handling and Marketing in Asean*; Asan A., Pantastico, E.B., Eds.; Asean Food Handling Bureau: Kuala Lumpur, MY, 1990; pp. 45-64.