

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 sensório, “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 altera 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 sensório 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 sensórias (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.

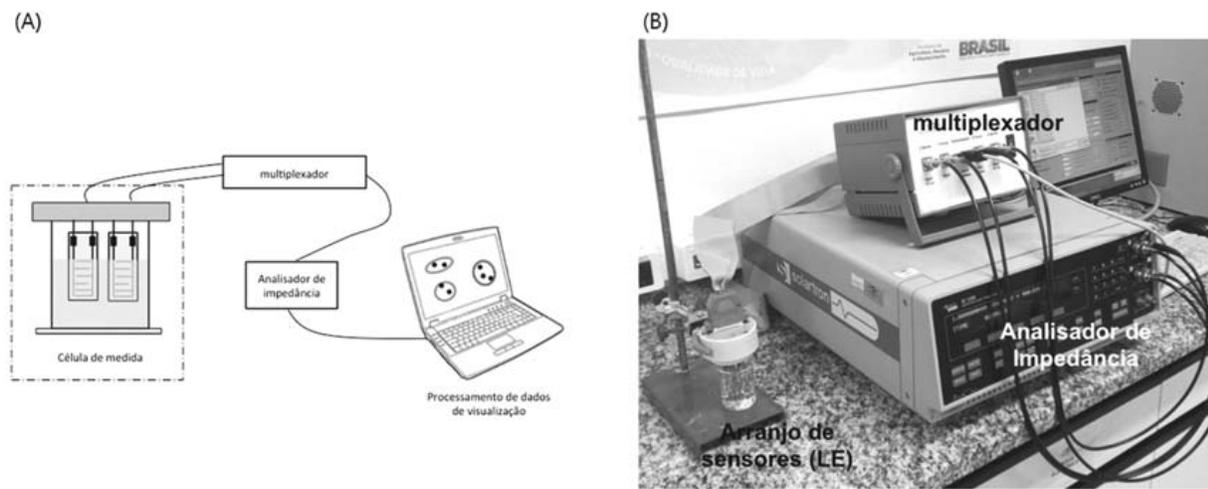


Foto: Luiza Mercante.

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 sensível 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 sensível, 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 sensível 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 escoar 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, P_B 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 licenciadas, 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.

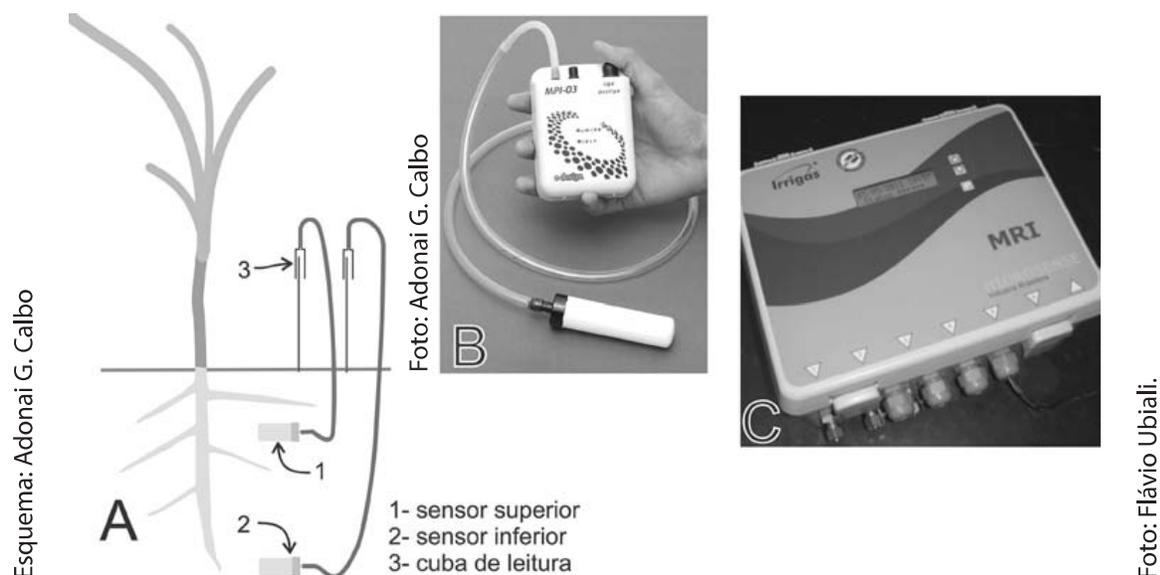


Figura 2. A) Esquema de instalação de sensores pontuais, do tipo Irrigas®; B) Foto de um sensor Irrigas® com monitor portátil de irrigação; C) Foto de um sistema controlador automático de irrigação MRI, um tipo de central de medição digital, normalmente instalada junto da casa de bombas.

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.

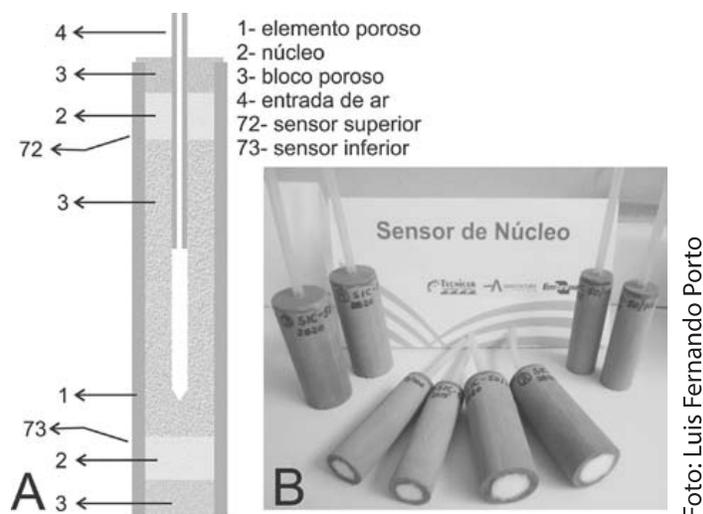


Figura 3. A) Esquema interno do sensor de núcleo não sinterizado; B) Protótipo pré-comercial do sensor de núcleo não sinterizado para medir a tensão de água no solo.

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 Irrrometer 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 Irrrometer 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.

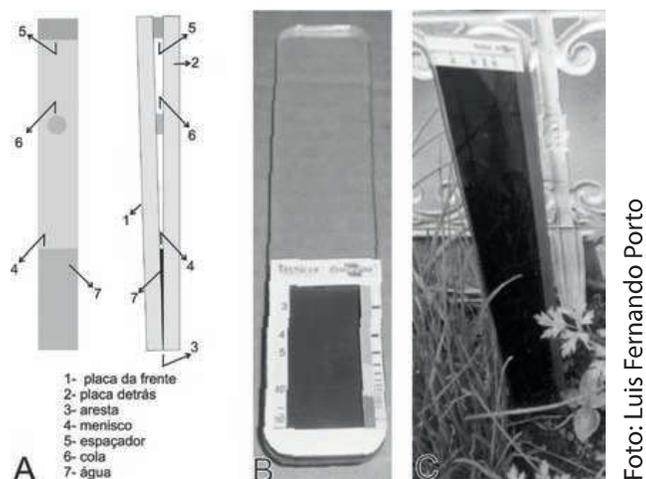


Foto: Luis Fernando Porto

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 tensioativos 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 Imersão, 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 microcantilêveres 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 microcantiléver, 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 microcantiléveres.

Existem dois modos básicos de operação dos sensores de microcantiléver, denominados de modo estático e modo dinâmico. O modo estático utiliza a variação da deflexão física do microcantiléver, enquanto que o modo dinâmico utiliza a variação da frequência de ressonância do microcantiléver 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

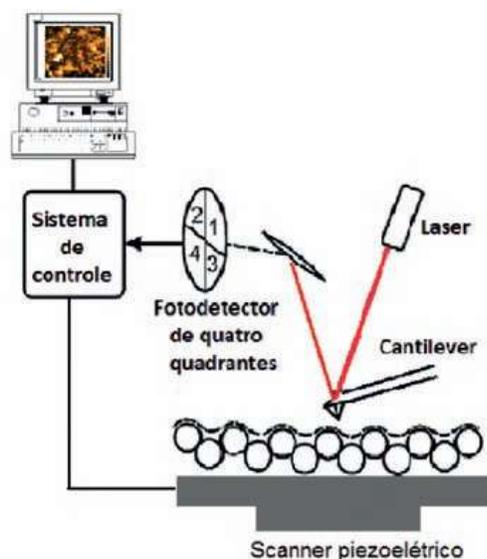


Figura 5. Ilustração do princípio de funcionamento do AFM. Forças atuando entre a agulha e a superfície da amostra causam mínimas deflexões da haste flexível (cantilêver), as quais são detectadas pelo fotodetector óptico, com a deflexão do feixe de laser.



Figura 6. Representação esquemática dos dois modos de operação do microcantilêver (TABBARD-COSSA, 2005), A) mudança da fres 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 sensível (HUBLER, 2003). Uma alternativa muito interessante é a funcionalização dos microcantiléveres com uma camada sensível 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 hidrofobicidade/hidrofilicidade 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 álcali 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 microcantiléveres

Os microcantiléveres 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 microcantiléver; (B) imagem do microcantiléver de silício retangular.

Os microcantiléveres 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 microcantiléveres 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 microcantiléveres 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 microcantiléveres 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 Mili-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 piezométrico, 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).

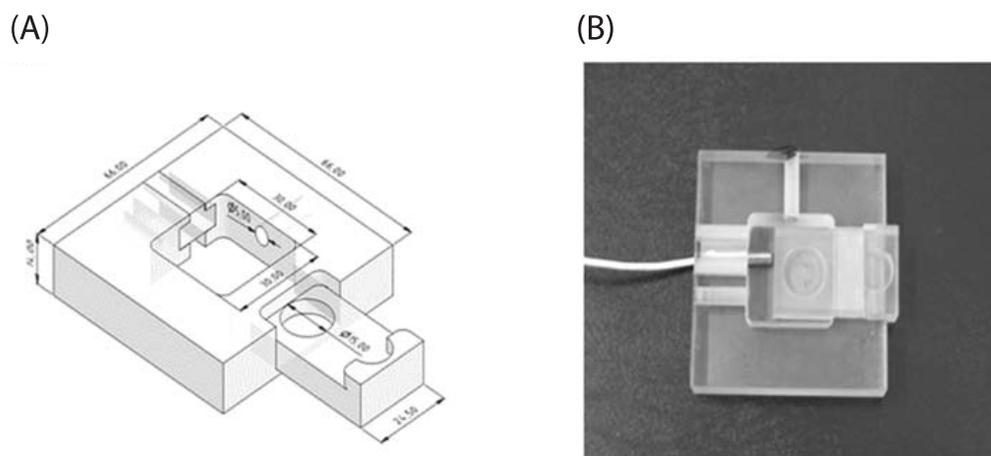


Foto: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.

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 microcantilêveres

As frequências de ressonância dos microcantilêveres 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 microcantilêver foi obtida por meio do acompanhamento da posição do feixe de laser, que é focado na extremidade final do microcantilêver e refletido para um fotodiodo de quatro quadrantes. A medida da constante de mola e da sensibilidade de cada microcantilêver 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 microcantilêveres 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 microcantilêveres 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%.

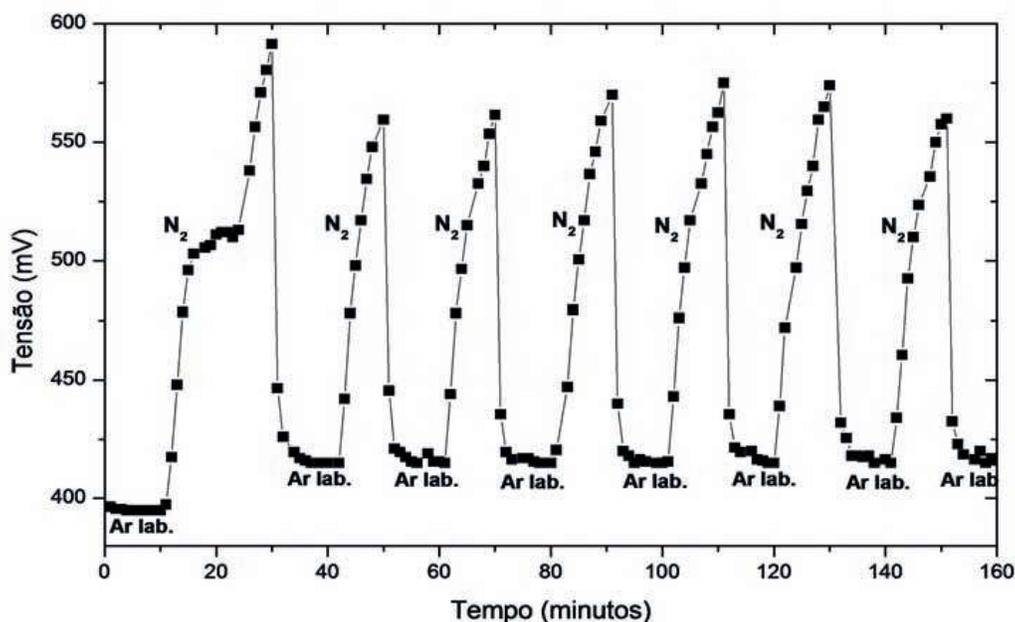


Figura 10. Resposta do sensor do filme obtido por polimerização *in situ* das diferentes condições gasosas em nariz eletrônico.

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).

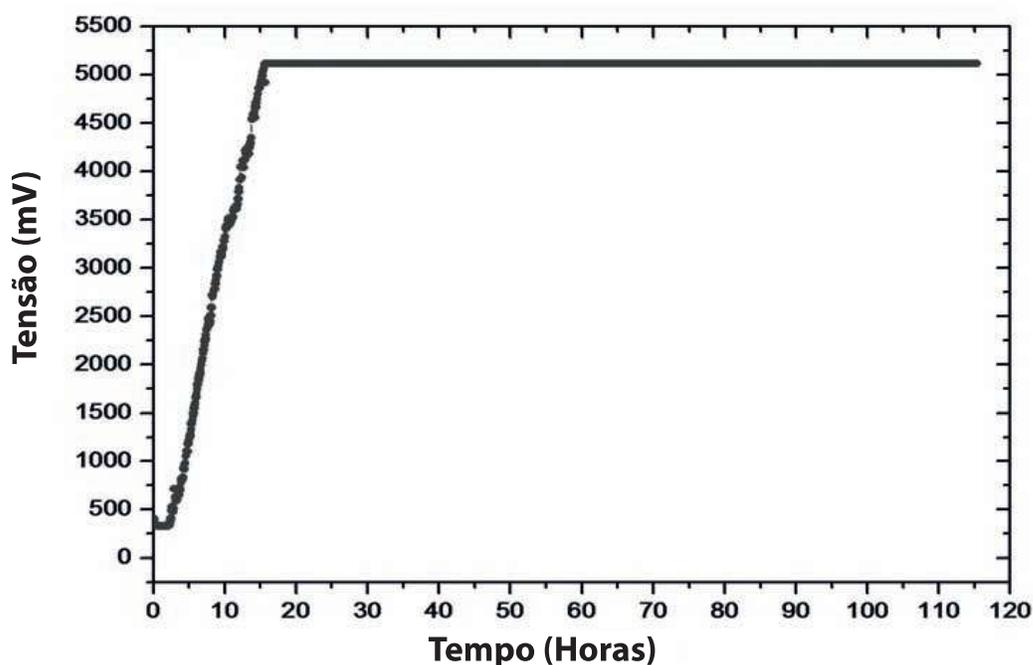


Figura 11. Resposta em nariz eletrônico aos voláteis emitidos durante a maturação da banana dos sensores com camada ativa obtida pela polimerização *in situ*.

Avaliação da repostas dos sensores de microcantilêver 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 microcantilêveres 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 microcantilêver, limpo por plasma, foram realizadas por somente 180 dias, pois o microcantilêver 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.

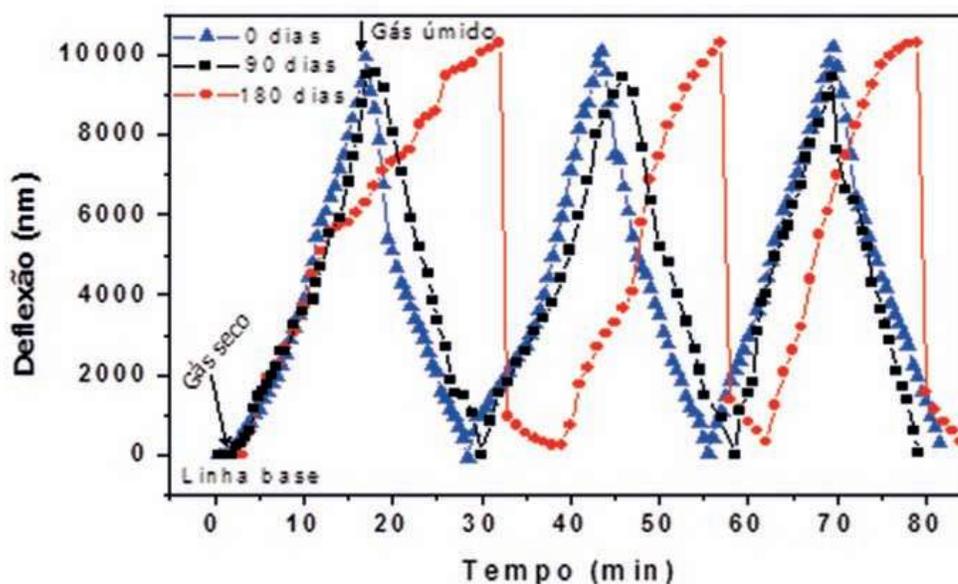


Figura 12. Durabilidade dos sensores de microcantilêveres funcionalizados com filme fino de polianilina.

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.

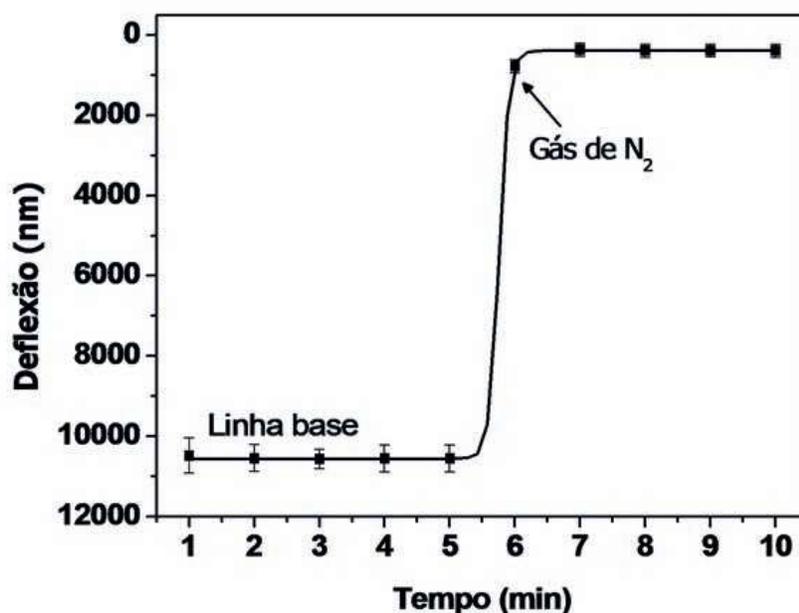


Figura 13. Tempo de resposta dos sensores de microcantilêveres funcionalizados com filme fino de polianilina em uma faixa de 20% a 50 % de UR(%)

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, conseqüentemente 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 microcantilêver 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).

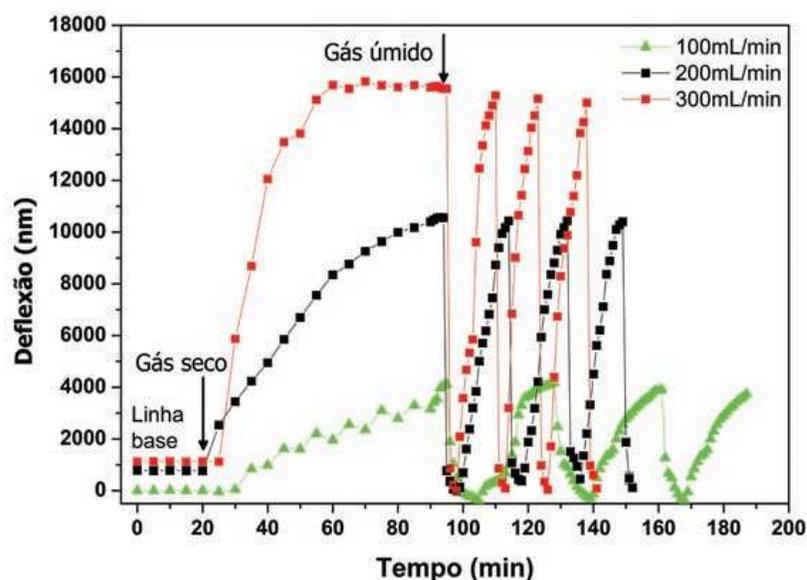


Figura 14. Resposta aos diferentes fluxos (0,10, 0,2 e 0,3 L/min) dos sensores de microcantilêveres funcionalizados com filme fino de polianilina às varrições de UR(%).

Para entender a relação entre a mudança de deflexão do microcantilêver 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).

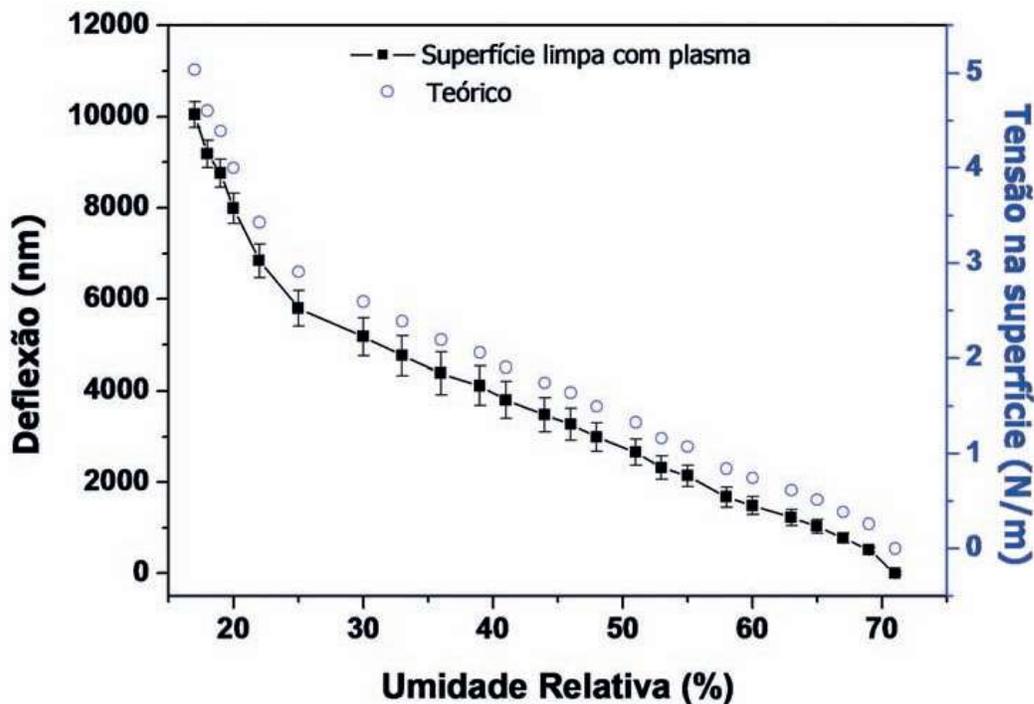


Figura 15. Deflexão e tensão na superfície dos sensores de microcantiléveres funcionalizados em função da UR(%).

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 microcantiléveres 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 microcantiléveres 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.

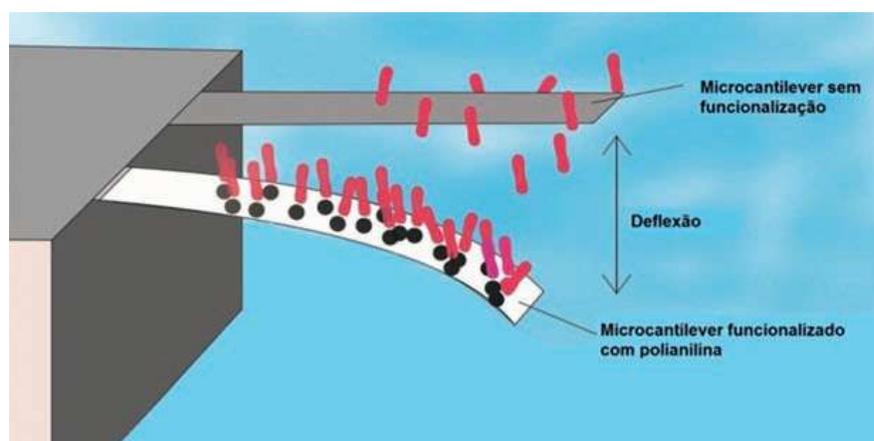


Figura 16. Representação esquemática da resposta nanomecânica dos microcantilêveres de silício sem funcionalização e funcionalizados com filme de polímero condutor. Quando expostos à UR(%) ocorre a adsorção de moléculas de vapor de água na camada sensível e o microcantiléver se deflexiona devido à formação 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. I.], 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. I.], v. 56, p. 930-933, 1986.
- BINNIG, G.; ROHER, H.; GERBER, C.; WEIBEL, E. Surfaces studies by scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**, [S. I.], 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. I.], 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. I.], 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. I.], 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. I.], 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.; ELSENBÄUMER, 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. I.], 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. I.], 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. I.], 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. I.], 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. I.], v. 19, n. 3-5, p. 365-405, 2005.

LONG, Z.; STOREY, J.; LEWIS, S.; SEPANIYAK, 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. I.], 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. I.], 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. I.], 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.

SINGAMANENI, 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. I.], v. 20, p. 653-680, 2008.

SKOTHEIM, T. A.; EISENBAUMER, 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. I.], 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. I.], 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.

STONEY, 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.

THUNDAT, T.; WACHTER, E. A.; SHARP, S. L.; WARMACK, R. J. Detection of mercury vapor using resonating microcantilevers. **Applied Physics Letters**, [S. I.], 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. I.], 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. I.], 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. I.], 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. I.], v. 47, n. 5, p. 1072-1077, 1998.

WINQUIST, F.; WIDE, P.; LUNDSTROM, I. An electronic tongue based on voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, [S. I.], v. 357, n. 1-2, p. 21-31, 1997.