

Promoção



Patrocínio



Adoção



Produzido por Unius Multimídia - Suporte Técnico: carla@unius.com.br tel: 55 11 3637-3668

30 de julho a 03 de agosto de 2007 - Bonito - Mato Grosso do Sul

**ANAIS**

TEMA CENTRAL  
 INOVAÇÃO TECNOLÓGICA,  
 REORGANIZAÇÃO E SUSTENTABILIDADE  
 DOS ESPAÇOS PRODUTIVOS



## DETERMINAÇÃO NÃO DESTRUTIVA DO AMADURECIMENTO DE FRUTAS, COM BASE EM SENSOR DE BAIXO CUSTO, DESENVOLVIDO COM POLÍMERO CONDUTOR EM SUBSTRATO DE PLÁSTICO.

PAULO SERGIO DE PAULA HERRMANN JR.<sup>1</sup>; HÉLIO JOSÉ ANTUNES FRANCO<sup>2</sup>; ANDRÉ  
TORRE NETO<sup>3</sup>; LADISLAU MARCELINO RABELLO<sup>4</sup>; PAULO ESTEVÃO CRUVINEL<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Engenheiro Eletrônico, Pesquisador A Dr, Embrapa Instrumentação Agropecuária/São Carlos – SP. E-mail: [herrmann@cnpdia.embrapa.br](mailto:herrmann@cnpdia.embrapa.br)

<sup>2</sup> Químico, Bolsista de Iniciação Científica PIBIC-CNPq, IQSC-USP/São Carlos – SP.

<sup>3</sup> Engenheiro Eletrônico, Pesquisador A Dr, Embrapa Instrumentação Agropecuária/São Carlos – SP.

<sup>4</sup> Engenheiro Eletrônico, Pesquisador A Dr, Embrapa Instrumentação Agropecuária/São Carlos – SP.

<sup>5</sup> Engenheiro Eletrônico, Pesquisador A Dr, Embrapa Instrumentação Agropecuária/São Carlos – SP.

Apresentado no  
XXXVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola  
30 de julho a 02 de agosto de 2007 – Bonito – MS

**RESUMO:** A técnica de formação de trilhas foi utilizada para desenvolver eletrodos interdigitados a base de grafite aplicado em transparência de polietileno tereftalato (PET) e polímero condutor. O PET foi utilizado como substrato para a construção de um sensor descartável, usando grafite (Aquadag-E) como eletrodo, e polímero condutor como camada sensora à compostos orgânicos voláteis (COV's). A experiência realizada obteve a resposta elétrica do dispositivo, usando a banana como a fonte do COV's, durante 6 dias com medida cada 10 minutos, os resultados apresentados demonstram a utilidade para avaliar o amadurecimento. As experiências foram conduzidas com os três (3) sensores orgânicos (o polímero condutor utilizado foi polianilina no estado de oxidação esmeraldina, dopado com HCl (1M HCl)), e a medida da resistência elétrica no ar foram respectivamente: S0 = 12,998 KΩ; S1 = 8,318 KΩ e S2 = 15,895 KΩ. A sensibilidade dos sensores foram avaliados por intermédio da mensuração da resistência elétrica durante período do amadurecimento da banana (*Musa sp*). Os resultados apresentados mostraram como os dispositivos a base de plástico, polímeros condutores (PANI) e a grafite, usando a técnica de formação de trilhas, podem ser úteis para desenvolver sensores descartáveis que respondam a emissão de vapores orgânicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** sensor, eletrônica orgânica, amadurecimento

### NON-DESTRUCTIVE FRUIT RIPENESS DETERMINATION USING LOW COST SENSOR, DEVELOPED WITH CONDUCTIVE POLYMER AND PLASTIC.

**ABSTRACT:** Line patterning technique was used to produce interdigitated electrodes of graphite on overhead transparency (poly (ethylene terephthalate) (PET)) and conductive polymer. The PET was used as a substrate to the disposable sensor, using graphite (Aquadag-E) as electrode and conductive polymers as a sensitive layer to volatile organic compound (VOC's). The experiment obtained the electrical response, using banana as a source of the VOC's, during 6 days with measurement each 10 minutes, could be useful to evaluate the ripening. Experiments were conducted with three (3) organic sensors (deposition of Polyaniline Emeraldine.HCl (1M HCl)), and the electrical resistance measure in the air were: S0 = 12.998 KΩ; S1 = 8.318 KΩ and S2 = 15.895 KΩ. These values were used to evaluate the sensibility of the electrical resistance during the banana ripeness (*Musa sp*). The results are showed how plastic, conductive polymers (PANI) and graphite, using the line patterning technique, could be useful to develop disposable sensor to organic vapor.

**KEYWORDS:** sensor, organic electronic, ripeness

**INTRODUÇÃO:** De acordo com dados do Ministério da Agricultura a cultura da banana ocupa o segundo lugar em volume de frutas produzidas no país, situando-se próxima aos seis milhões e 600 mil toneladas em 2005, perdendo apenas para a laranja (ROSA, G. R. da. et al., 2006). O Brasil está situado em segundo lugar na produção de banana, atrás da Índia. Essa é cultivada, predominantemente, na país em pequenas propriedades, sendo de grande importância para a fixação do homem no campo e para geração de emprego rural.

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

As maiorias dos métodos para determinar o amadurecimento de frutas são destrutivas. Os métodos mais conhecidos são: medida da firmeza da fruta por intermédio de um penetrômetro, a medida da força de impacto e através de complexas técnicas analíticas.

A evolução dos sistemas de narizes eletrônicos artificiais (sensores químicos e biosensores) estão tendo um forte impacto no processo de monitoramento de alimentos, químicos e detecção de fogo. Por exemplo, este pode ser utilizado no monitoramento do processo de amadurecimento de frutas (FORNEY, 2001 e YOUNG et al., 1999). Durante esse processo a fruta pode produzir diferentes compostos químicos voláteis (COVs).. Pesquisas realizadas com emissão de aromas pela banana, resultaram na identificação de aproximadamente 250 compostos, onde as principais classes são: ésteres, álcoois, ácidos e carbonil (SHARMA et al., 2002). Portanto, a liberação desse composto pode ser usado como indicador de amadurecimento desse tipo de fruta. O óxido de titânio foi utilizado na fabricação de sensores para analisar o amadurecimento de bananas, por intermédio de emissão de odores, com a característica de que sejam baratos (LLOBET et al., 1999). Um nariz eletrônico foi produzido com os elementos sensores baseados em polipirrol (FREUND & LEWIS, 1995 e DE MELO et al., 2002). Narizes eletrônicos comerciais podem ser encontrados, e uma atenção especial tem sido demonstrada no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseados em polímeros condutores (HOHNHOLZ et al., 2005). Entretanto, muito desses conjuntos de sensores e/ou narizes eletrônicos são desenvolvidos utilizando tecnologias sofisticadas e caras, como por exemplo, litografia, equipamentos totalmente dedicados e programas de computador também projetados para esse fim (SNOPOK & KRUGLENKO, 2002). Desta forma métodos que reduzam o custo de produção e apresentem um processo simples e barato para o desenvolvimento de sensores será capaz de criar novas oportunidades em termos de produção e aplicação. Portanto visualizasse na técnica de formação de trilha, com grafite, desenvolvida por MacDiarmid e seus colaboradores. (HOHNHOLZ et al., 2005 e HERRMANN et al, 2004) um forte potencial no desenvolvimento de sensores com sensibilidade, reprodutibilidade e baixo custo (figura 1).

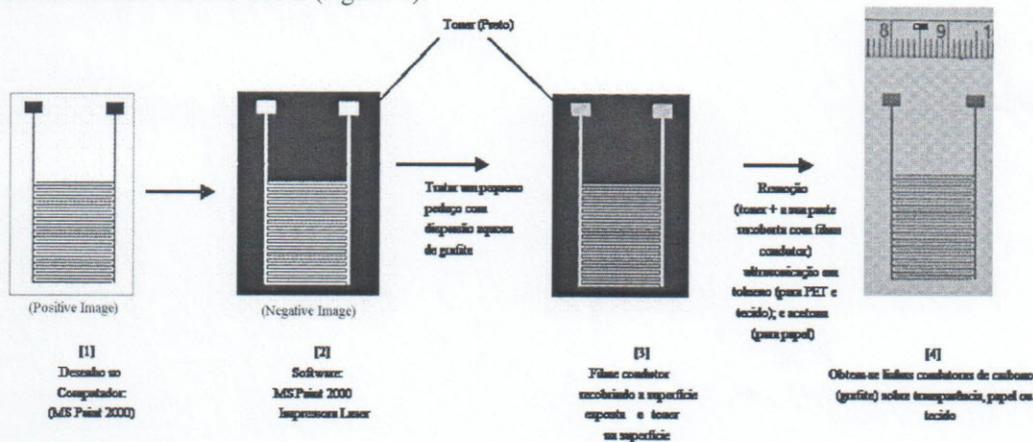


FIGURA 1. Representação esquemática mostrando as etapas para obtenção do eletrodo interdigitado, utilizando a técnica de formação de trilhas com grafite (HERRMANN et al, 2004).

O presente trabalho, objetivou avaliar a detecção da emissão de voláteis orgânicos, responsável pelo amadurecimento da banana, com sensor de baixo custo desenvolvido pela técnica de formação de trilhas de grafite e polímero condutor.

## MATERIAL E MÉTODOS:

**1.1 Desenvolvimento do Eletrodo Interdigitado.** Os interdigitados de grafite (0,36mm de espaçamento entre eletrodos) foram produzidos pelo uso da técnica de formação de trilhas. O processo consiste em projetar a máscara pelo uso de software convencional e a impressão da máscara em uma transparência para impressora laser jet. Na figura 2 é apresentado o eletrodo interdigitado de 16 dedos utilizado nesse trabalho.

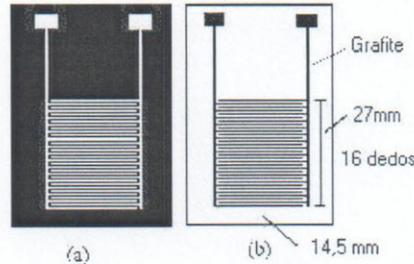


FIGURA 2. Desenho da máscara do eletrodo interdigitado de 16 dedos, impresso na transparência Nashua XF-20 (2(a)) e na figura 2(b) a configuração da transparência com a deposição de grafite

**1.2 Preparação da Dispersão da Grafite.** As dispersões da grafite foram preparadas usando grafite comercial (Aquadag E, Acheson Colloids Company). A dispersão foi preparada usando grafite e água deionizada, 1:4 (peso/peso). A dispersão deve ser mantida sob agitação por pelo menos 20 minutos antes de mergulhar a máscara.

**1.3 Formação de trilha de grafite sobre transparência pelo processo de imersão.** O procedimento consiste em mergulhar a máscara na dispersão com grafite por 1-2 segundos, a temperatura ambiente. A relação 1:4 da dispersão de grafite em solução aquosa foi utilizada. Na sequência, a amostra foi então mergulhada em banho de tolueno na temperatura ambiente e ultrasonicado por um minuto. Depois foi mergulhada e sonicada em banho de metil etil cetona (MEC) por 15 segundos.

## 2. Fabricação do Sensor – Deposição do Filme de Polianilina.

**2.1. Esmeraldina-HCl pela Deposição “in-situ” de Polianilina a Partir de 1,0 M Solução Aquosa de Ácido Clorídrico.** A síntese química do filme de polianilina no estado de oxidação esmeraldina foi preparado pela técnica de deposição “in-situ” proposta por Gregory e colaboradores (1989). A reação química foi mantida a 0<sup>o</sup> C por 69 minutos.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 3(a) e (b). A figura 3(a) apresenta a resposta de 3 sensores quando exposto a 3 ambientes distintos, para o período de experimento com banana nanica (*musa sp*), durante 6 dias 16 horas e 50 minutos os quais são: 1) No ar do laboratório; 2) Na camara sem a fruta (banana) e 3) Submetido a emissão dos voláteis da fruta. A ultima etapa consiste colocar os sensores no ar do laboratório. Durante 22 horas e 31 minutos que o sensor ficou exposto a condições que norteiam a linha de base (LB) (ambiente: Ar do Laboratório e Camara), não ocorreram mudanças significativas na LB – ajustado para 650mV – mostrando desta forma que não houveram grandes variações que provocassem mudanças na leitura dos sensores. A figura 3(b) mostra uma ampliação da parte inicial da figura 3(a), no sentido de verificar o grau de influência do ambiente (flutuações de umidade relativa e temperatura) que interferem na leitura do sensor. Os sensores 0 e 1 variaram no máximo, em relação a sua linha de base cerca de 3,9% e sensor 2, apresentou uma diferença de -7,7% em relação a sua linha de base pois ao valor de resistência elétrica que estava acoplado ao sistema, foi acrescentado um cabo coaxial, para verificar outras condições experimentais. A partir do período inicial foi colocado no recipiente um conjunto com 3 bananas nanicas (*Musa sp*) no estado de amadurecimento considerado verde (havia 3 dias que havia sido retirado da planta e condicionado em “packing house”). A sensibilidade ( $\Delta R\%$ ) no período de 20 horas foi de aproximadamente 1540% para os 3 sensores, mostrando a ocorrência da influência significativa dos COV's liberados pela banana, e que por intermédio de análise de redes neurais poderia ser um indicativo do amadurecimento da fruta. A partir de 20h, verificou-se outros efeitos experimentais.

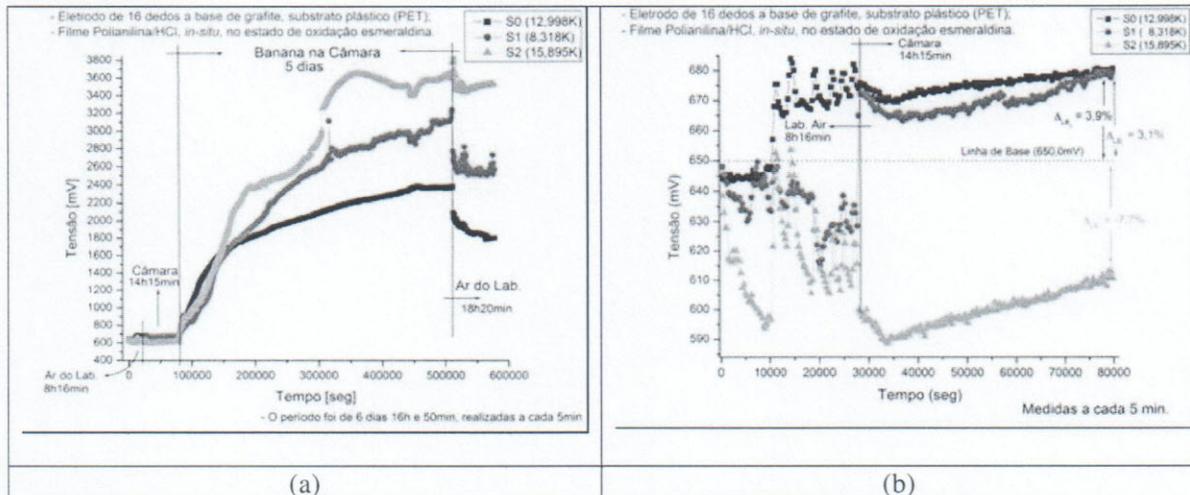


FIGURA 3(a) e (b). 3(a) Representação gráfica do comportamento de 3 sensores medida no tempo, com a variação dos valores de resistência elétrica que inicialmente foram: S0= 12,998K $\Omega$ , S1=6,318K $\Omega$  e S2=15,895K $\Omega$  em 3 ambientes distintos. Com o significativo efeito dos VOC's liberados pela banana no período de 5 dias. 3(b) Detalhe da medida da linha de base (LB) com os 3 sensores antes e depois da câmara, e o erro causado em relação a LB.

Relacionado a trabalhos futuros pretende-se correlacionar os dados obtidos na emissão de voláteis (VOC) com as modificações visuais externas da fruta. As normas de classificação existentes (CEAGESP ou Ministério) serão utilizadas.

**CONCLUSÕES:** Os resultados obtidos mostraram a viabilidade de se utilizar sensores de baixo custo desenvolvidos através da técnica de formação de trilhas com plástico, polímeros condutores e grafite, no monitoramento não destrutivo do período de amadurecimento de banana.

## REFERÊNCIAS

- ROSA, G. R. da. et al. **Anuário brasileiro da fruticultura 2006**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 136p, 2006
- SILVA, S. O. Cultivares de banana para exportação. In.: BANANA. PRODUÇÃO: ASPECTOS TÉCNICOS, organizador: Zilton José Maciel Cordeiro. **Anais...** Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, p.30-38, 2000.
- FORNEY, C.F. Horticultural and Other Factors Affecting Aroma Volatile Composition of Small Fruit, **Horttechnology**, Vol.11(4), pp.529-538, 2001.
- YOUNG, H.; ROSSITER, K.; WANG, M.; MILLER, M. Characterization of royal gala apple aroma using electronic nose technology – Potential maturity indicator, **J. Agric. Food Chem.**, Vol.47, pp.5173-5177, 1999.
- SHARMA, S.; NIRKHE, C.; PETHKAR, S.; ATHAWALE, A. A. Chloroform Vapour Sensor Based on Cooper/Polyaniline Nanocomposite, **Sensors and Actuators B**, Vol.85, pp.131-136, 2002.
- LLOBET, E.; HINES, E. L.; GARDNER, J. W.; FRANCO, S. Non-destructive banana ripeness determination using a neural network-based electronic nose, **Meas. Sci. Technol**, Vol.10, pp.538-548, 1999.
- FREUND, M. S.; LEWIS, N. S. A Chemically Diverse Conducting Polymer-Based Electronic Nose, **Proc. Natl. Acad. Sci.**, Vol.92, pp.2652-2656, 1995.
- DE MELO, C. P.; DOS SANTOS, C. G.; SILVA, A. M. S.; DOS SANTOS, F. L.; DE SOUZA, J. E. G. Ultrathin conducting polymer films as sensors of volatile compounds, **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, Vol.374, pp.543-548, 2002.
- HOHNHOLZ, D.; OKUZAKI, H.; MACDIARMID, A. G. Plastic Electronic Devices Through Line Patterning of Conducting Polymers, **Advanced Functional Materials**, Vol.15, N.1, pp.51-56, 2005.



SNOPOK, B. A.; KRUGLENKO, I.V. "Multisensor Systems for Chemical Analysis: State-of-the-Art in Electronic Nose Technology and New Trends in Machine Olfaction", **Thin Solid Films**, Vol.418, pp.21-41, 2002.

HERRMANN, P. S. de P.; VENÂNCIO, E. C ; MATTOSO, L H C ; MACDIARMID, A G. Polyaniline-based sensor obtained by using line patterning technique on plastic. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16, 2004, Porto Alegre. Trabalhos Completos. Porto Alegre, RS : CBECIMAT, 2004. v. CD ROM. p. n.pg.-13f