

ISSN 2175-8395

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

REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO
ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012

Maria Alice Martins
Morsyleide de Freitas Rosa
Men de Sá Moreira de Souza Filho
Nicodemus Moreira dos Santos Junior
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Fortaleza, CE
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação
Rua XV de Novembro, 1452,
CEP 13560-970 – São Carlos, SP
Fone: (16) 2107-2800
Fax: (16) 2107-2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Agroindústria Tropical
Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
<http://www.cnpat.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpat.embrapa.br

Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior

Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

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

CIP-Brasil. Catalogação na publicação.

Embrapa Instrumentação

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular

ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.



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

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

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

2*-Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio/Embrapa Instrumentação Agropecuária

Caixa Postal 741, 13560-970, São Carlos – SP – alexandra@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC2

Plano de Ação: PA3

Resumo

Arranjos de sensores de gás de baixo custo com polianilina (PANI) como camada ativa, foram utilizados em um sistema de nariz eletrônico para o monitoramento da maturação de uma penca de banana. Os eletrodos de grafite interdigitados foram obtidos com a técnica de formação de trilhas sobre papel vegetal e, um filme fino de PANI foi depositado por polimerização *in-situ* na área impressa desses eletrodos. O arranjo de sensores foi capaz de produzir um padrão distinto de sinal, descrito como uma assinatura (impressão digital), que pôde ser usado para caracterizar a maturação de bananas.

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

Publicações relacionadas

“Arranjo de sensores de gás de baixo custo com polianilina como camada ativa usado em nariz eletrônico para monitoramento da maturação de banana” apresentado no 11º Congresso Brasileiro de Polímeros (11º CBPol), realizado entre os dias 16 e 20 de outubro de 2011, em Campos do Jordão, SP. Autores: Alexandra Manzoli, Clarice Steffens, Rafaella Takehara Paschoalin, Paulo S. de P. Herrmann Jr.

Alexandra Manzoli, Clarice Steffens, Rafaella T. Paschoalin, Alessandra A. Correa, William F. Alves, Fábio L. Leite, Paulo S. P. Herrmann. Low-Cost Gas Sensors Produced by the Graphite Line-Patterning Technique Applied to Monitoring Banana Ripeness. *Sensors* 2011, 11, 6425-6434; doi:10.3390/s110606425.

Introdução

A avaliação e o controle da qualidade dos frutos, tanto durante a produção como no armazenamento, é de primordial importância para a comercialização de frutos de melhor qualidade [1]. A estratégia para a utilização de sistemas com nariz eletrônico em problemas práticos tecnológicos envolve o uso de sensores sensíveis aos compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos durante a maturação dos frutos [2]. Estes sensores não são específicos já que sua resposta é um perfil global às

várias espécies químicas presentes nos compostos orgânicos voláteis, incluindo o etileno. Esse comportamento é conhecido como seletividade global [2].

A utilização dos sensores baseados em polímeros condutores em nariz eletrônico tem se mostrado muito promissor. A polianilina (PANI) é altamente estável sob condições ambiente e, possui um vasto leque de propriedades, tais como alta condutividade elétrica, reversibilidade redox e facilidade de síntese e dopagem em solução aquosa

[3]. Um dos principais desdobramentos é a combinação de PANI com alguns dopantes. Tem sido demonstrado que alguns dopantes podem afetar fortemente a morfologia e as propriedades elétricas dos filmes finos poliméricos usados nos sensores [4].

No presente estudo, sensores de gás de baixo custo foram construídos por meio da técnica de formação de trilhas [5], a qual foi utilizada na construção de eletrodos interdigitados de grafite sobre papel vegetal, que foi revestido com um filme fino de PANI, obtido por meio da técnica de polimerização *in-situ* [6]. A influência de distintos dopantes (HCl, MSA, TSA e CSA) no desempenho destes sensores, utilizados em um sistema de nariz eletrônico, foi investigada na detecção dos compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos durante o amadurecimento de uma penca de banana.

Materiais e métodos

Filmes finos de PANI-HCl foram depositados por polimerização *in-situ* [6] sobre eletrodos interdigitados de grafite, impressos sobre papel vegetal. Os eletrodos interdigitados de grafite construídos com a técnica de formação de trilhas consistem em 11 pares paralelos com 0,25 mm de largura, separados por lacunas de 0,5 mm [5]. Os sensores de PANI-HCl foram desdopados por imersão em solução 0,1 M de NH_4OH por 30 s e, redopados em uma solução 0,1 M do ácido dopante investigado, por 90 s. A resistência elétrica dos eletrodos interdigitados de grafite e dos sensores de PANI dopados com os vários ácidos foi medida em ar com multímetro comercial (Fluke).

Foi construído um arranjo com quatro sensores, sendo cada sensor dopado com um dos seguintes ácidos: HCl, MSA, TSA, CSA. Este arranjo de sensores foi testado em um nariz eletrônico na detecção dos compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos durante o amadurecimento de uma penca de banana. Cachos verdes de banana (*Musa Cavendish*) foram inicialmente utilizados devido a todas as bananas de um mesmo cacho amadurecem simultaneamente. O critério de maturação foi a cor da casca da banana. As bananas foram mantidas em temperatura ambiente por 30 minutos antes do início da medição. Posteriormente, o nariz eletrônico composto do arranjo de quatro sensores foi introduzido na câmara de 4,5 L contendo as bananas verdes e, assim, os dados foram obtidos a cada 5 min, durante 84 h. Este experimento foi realizado em triplicata, utilizando um novo arranjo de sensores e um novo cacho de bananas em cada repetição. A temperatura e a umidade dentro da

câmara foram medidas a cada cinco minutos por um termohigrômetro (MINIPA MT-241).

O sistema - circuito eletrônico, sensores de gás, câmara de 4,5 L e software de computador - é descrito como um nariz eletrônico de baixo custo. Como a corrente através de cada sensor é mantida constante durante todo o experimento, a voltagem sobre o sensor é proporcional à sua resistência, pela lei de Ohm. Uma análise multivariada foi realizada por meio da Análise de Componentes Principais (PCA). O primeiro componente principal, PC 1, tem a maior variância possível, PC 2, a segunda maior e assim por diante [1].

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra a resposta média de três arranjos de sensores aos COVs emitidos durante o amadurecimento de uma penca contendo quatro bananas. A variação da temperatura e da umidade relativa foi de 25-27° C e 43-81%, respectivamente. As resistências dos sensores de PANI com os quatro diferentes dopantes, antes dos sensores serem colocados na câmara do nariz eletrônico, foram: HCl ($5,0 \pm 0,3 \text{ k}\Omega$), TSA ($12,3 \pm 0,4 \text{ k}\Omega$), CSA ($20,2 \pm 0,5 \text{ k}\Omega$) e MSA ($22,7 \pm 0,1 \text{ k}\Omega$). Na câmara, a linha de base de cada sensor foi ajustada para o valor de 400 mV. Assim, os valores de corrente aplicada em cada sensor foram 80,0 μA para o dopado com HCl, 32,0 μA para o dopado com TSA, 19,8 μA para o dopado com CSA e 17,6 μA para o dopado com MAS.

Pode ser observado na Fig. 1 que os quatro sensores do arranjo diferiram amplamente em seus níveis de sensibilidade aos COVs emitidos durante o amadurecimento da penca de banana. Dessa forma, a resposta desses sensores pode ser associada com o tipo de dopante utilizado. Cada dopante pode fornecer uma diferente seletividade ao sensor, conhecida como reconhecimento molecular [7]. Nota-se que os três arranjos de sensores apresentaram resultados semelhantes. A variação da umidade relativa durante todo o experimento (curva 5) torna claro que o sinal do sensor não foi afetado pela umidade.

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

componente principal (PC 1), com e sem o sensor de PANI-HCl, em função do tempo.

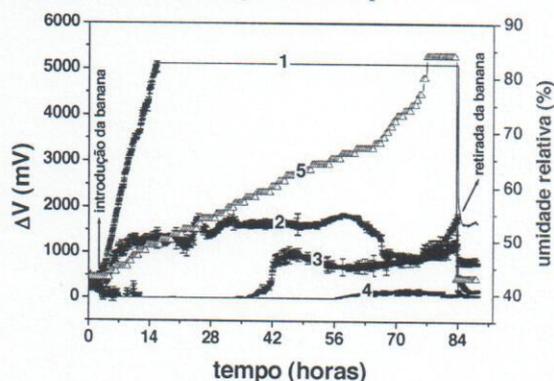


Figura 1. Resposta média dos três arranjos de sensores aos voláteis emitidos no amadurecimento de uma penca de bananas. Cada um dos quatro sensores no arranjo foi dopado com um dos seguintes ácidos: (1) HCl, (2) CSA, (3) TSA, (4) MSA e, a curva (5) representa a umidade relativa durante todo o experimento.

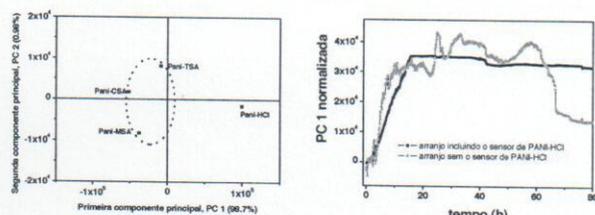


Figure 2. (a) Diagrama da PCA do primeiro e segundo componentes principais e (b) PC 1 normalizada em função do tempo.

Na Figura 2(a), o arranjo de sensores sem o sensor de PANI-HCl foi capaz de produzir um padrão distinto temporal, descrito como uma assinatura (impressão digital), o qual pode ser usado para monitorar o amadurecimento de bananas. Este perfil indica o estado de maturação inicial, caracterizado por uma baixa produção de dióxido de carbono ou absorção de oxigênio, seguido por um patamar mostrando a produção de etileno até 58 horas e, depois disso, a fase final com declínio do sinal. Esses aspectos são característicos da fase do climatério padrão da banana com respiração acelerada [8]. Assim, esta impressão digital correlaciona os dados do sensor com o estado de maturação da banana. As oscilações observadas na curva de PC 1 sem o sensor de PANI-HCl podem estar relacionadas com variações em compostos e em suas concentrações durante o amadurecimento da banana. O arranjo de sensores com o sensor de PANI-HCl mostrou uma resposta inicial aguda no PC 1 com a saturação após 14 h, quando o circuito eletrônico atingiu seu limite máximo. O circuito eletrônico utilizado tem uma voltagem máxima de saída dc de 5 V e, acima deste limite, é incapaz de detectar outros voláteis (ver curva 1, Figura 1). Esta

saturação não foi observada com os sensores dopados com CSA, TSA e MSA, Fig.1.

Conclusões

Padrões de grafite foram adequadamente produzidos sobre o substrato de papel vegetal com a técnica de formação de trilhas, formando eletrodos interdigitados. As linhas de grafite foram adequadamente recobertas com filme fino de PANI com a técnica de polimerização *in-situ*, produzindo sensores de gás de baixo custo. Os sensores foram adequadamente desdopados e redopados com os dopantes investigados e, apresentaram alterações em suas respostas de resistência elétrica aos COVs emitidos no amadurecimento das bananas, as quais foram dependentes do dopante usado. Os resultados obtidos indicam a possibilidade desses arranjos de sensores, dopados com diferentes ácidos, serem utilizados em narizes eletrônicos para o acompanhamento mais eficiente da maturação dos frutos, trazendo aos consumidores produtos de melhor qualidade.

Agradecimentos

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

Referências

1. D.G. Coursey; O.J. Burden; J.E. Rickard *Acta Horticultural* 1976, 57, 135.
2. E. Llobet; E.L. Hines; J.W. Gardner; S. Franco *Meas. Sci. Technol.* 1999, 10, 538.
3. C. Steffens; A. Manzoli; E. Francheschi; M.L. Corazza; F.C. Corazza; J.V. Oliveira; P.S.P. Herrmann *Synth. Met.* 2009, 159, 2329.
4. S.A. Piletsky; A.P.F. Turner *Electroanalysis* 2002, 14, 317.
5. D. Hohnholz; A.G. MacDiarmid *Synth. Met.* 2001, 121, 1327.
6. R.V. Gregory; W.C. Kimbrell; H.H. Kuhn *Synth. Met.* 1989, 28, C823.
7. T. Vikki; L.O. Pietila; H. Osterholm; L. Ahjopalo; A. Takala; A. Toivo; K. Levon; P. Passiniemi; O. Ikkala *Macromolecules* 1996, 29, 2945.
8. H. Adbullah; M.C.C. Lizada; S.C. Tan; E.B. Pantastico; S.C. Tongdee, Storage of banana. In *Fruit Development, Postharvest Physiology, Handling and Marketing in Asean*; Asan A., Pantastico, E.B., Eds.; Asean Food Handling Bureau: Kuala Lumpur, MY, 1990; pp. 45-64.