

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

ROBERTO KENJI HAYASHI

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR DE BAIXO CUSTO E DESCARTÁVEL
PARA O MONITORAMENTO DE ODOR**

SÃO CARLOS - SP
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

ROBERTO KENJI HAYASHI

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR DE BAIXO CUSTO E DESCARTÁVEL
PARA O MONITORAMENTO DE ODOR**

Tese apresentada junto ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Orientadores: Dr. Fernando M. Araújo-Moreira
Dr. Paulo Sergio de Paula Herrmann Jr.

SÃO CARLOS - SP
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

H413d Hayashi, Roberto Kenji
Desenvolvimento de um sensor de baixo custo e descartável para o monitoramento de odor / Roberto Kenji Hayashi. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
143 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

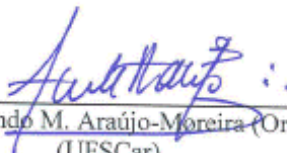
1. Sensor de estado sólido. 2. Sensor de baixo custo. 3. Sensor descartável. 4. Sensor de odor banana. 5. Nariz eletrônico. I. Título.

Roberto Kenji Hayashi

Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Biotecnologia, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de Doutor em
Biotecnologia

Aprovado em: 26/02/2015

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando M. Araújo-Moreira (Orientador)
(UFSCar)



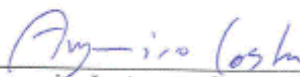
Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago
(EMBRAPA)



Prof. Dr. Clovis Wesley Oliveira de Souza (UFSCar)



Prof. Dr. Gerhard Ett (IPT)



Dr. Argemiro L. Aragão Costa (Pirelli Pneus SA)

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Fernando M. Araújo-Moreira, obrigado pela orientação, incentivo e oportunidade de participar do curso de pós-graduação PPG-Biotec.
- Ao pesquisador Dr. Paulo Sergio de Paula Herrmann Jr., obrigado pela orientação e apoio na elaboração desta pesquisa.
- Aos colegas da Embrapa Instrumentação, que me deram o apoio com os pesquisadores, bibliotecárias, laboratórios, recursos humanos, em especial a doutoranda Clarice Steffens.
- Ao professor Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho pelo suporte na preparação de filmes manométricos pelo grupo de química de materiais híbridos e inorgânicos do IQSC – USP São Carlos.
- À banca de qualificação: Dr. Jose Dalton Cruz Pessoa, Dr. Luiz Alberto Colnago e Dr. Euclides Matheucci Jr.
- À banca da tese: Dr. Fernando M. Araujo-Moreia, Dr. Luiz Alberto Colnago, Dr. Clovis Wesley Oliveira de Souza, Dr. Gerhard Ett, Dr. Argemiro L. Aragão Costa e aos suplentes Dr. José Dalton Cruz Pessoa e a Dra. Elidiane C. Rangel.
- Aos meus amigos Walter Aparecido Mena, Nilso Tofoli e Mauro Minoru Koga pelo suporte no debate dos resultados experimentais.
- Ao Orlando da Mota Pavan e ao Lourenço Agnello Oricchio Jr pelo apoio com a Empresa.
- À minha esposa Lídia Harumi e às minhas filhas Patrícia Yumi e Daniela Akemi pela compreensão e estímulo nesses quatro anos e meio de dedicação ao Doutorado.
- A todos os Professores do programa PPG-Biotec, que me apoiaram nas aulas multidisciplinares do curso de Biotec da UFSCar.

- A todos os mestrandos e doutorandos do PPG-Biotec da UFSCar, pelos momentos compartilhados, pelos bons momentos de amizade e pela aquisição de conhecimento com as disciplinas.
- Aos Professores Dra. Elidiane C. Rangel e Dr. Nilson Cruz da LaPTec - UNESP Sorocaba – pelas aulas interdisciplinares.
- Aos amigos Eduardo Pardo e Énilin Araújo, da UNESP Sorocaba.
- Ao Programa de Pós-Graduação BIOTEC da UFSCar.
- A Embrapa Instrumentação por ter me acolhido como estudante no laboratório de sensores para o desenvolvimento de um sensor de reconhecimento de odor.
- E a Sabó por me dar condições à dedicação desta realização.

Muito obrigado.

PENSAMENTO

" Nosso caráter é resultado de nossa conduta. "

Aristóteles

" A perfeição é feita de pequenos detalhes - não é apenas um detalhe. "

Michelangelo

RESUMO

A proposta da pesquisa foi buscar uma alternativa de baixo custo para automatizar o processo de seleção e classificação do nível de maturação da banana, utilizando-se do reconhecimento de gás exalado no processo de maturação via biológica, em vez da inspeção visual humana. O objeto da pesquisa foi desenvolver um sensor de estado sólido, de baixo custo e descartável, à base de papel sulfite, com o seu respectivo equipamento de monitoramento de odor. O conceito utilizado no desenvolvimento do sensor foi eliminar o eletrodo condutor interdigitado e substituí-lo por uma trilha condutora via dopagem do papel sulfite, impregnando com um eletrólito que “transforma” a fibra de celulose em um condutor elétrico sob a ação de gás. Visando conferir a propriedade de adsorção superficial dos gases no processo de monitoramento de odor, foram testados os seguintes eletrólitos: Cloreto de Magnésio, Iodeto de Potássio, Hidróxido de Cálcio entre outros. Essa configuração de substituir o eletrodo interdigitado por fibra de celulose dopada com um eletrólito traduz a originalidade desta pesquisa. No processo de amadurecimento das frutas, as principais enzimas envolvidas foram: pectinase, que quebra as paredes celulares, responsável pelo amolecimento das frutas; amilase, que degrada carboidratos em açúcares simples, responsável pelo sabor e a hidrolase, que reduz a quantidade de clorofila responsável pela mudança de cor da fruta. A reação que produz o gás etileno (C_2H_4) é a oxidação de lipídios, principal gás exalado durante o processo de amadurecimento das frutas. O equipamento de captação de sinal elétrico do sensor de estado sólido foi baseado na medição de resistência e capacitância, que apresentou variação de sinal elétrico reversível, basicamente em função da geometria da trilha e da dopagem da fibra de celulose com um eletrólito. Outra característica do sensor de papel sulfite foi a queda da resistividade com a presença de odores da fruta. O processo de fabricação do sensor é simples: consiste basicamente em uma impressão a laser de uma máscara com imagem negativa da trilha e a impregnação do papel sulfite com um eletrólito.

PALAVRAS-CHAVE: Sensor de baixo custo. Sensor descartável. Sensor de odor banana. Sensor de papel sulfite. Sensor de amadurecimento das frutas. Sensor discreto de estado sólido. Nariz eletrônico.

ABSTRACT

The research proposal was found low cost alternative solution to automatize the classification and selection process to recognize fruit ripeness level using biologic behavior instead of human visual inspection. The goal was to develop low cost and disposable solid state sensor made of office paper with respective equipment for odor monitoring. The concept used to development this sensor was replace the interdigitated electrode with a conductive track using office paper impregnated with an electrolyte that "turns" cellulose fiber in an electrical conductor under gas action. In order to get gas adsorbing surface property for odor monitoring were tested some electrolytes like: Magnesium Chloride, Potassium Iodide, Calcium Hydroxide and others. This configuration replaced the interdigitated electrode per cellulose fiber doped with an electrolyte, it's the originality of this research. In the fruit ripening process, the major enzymes involved are pectinase to crack the cell walls responsible for the fruits softening, amylase which degrades carbohydrates to simple sugars responsible for the flavor and hydrolase which reduces the amount of chlorophyll responsible for the fruit color change. The reaction that produces ethylene gas (C_2H_4) is lipids oxidation, the main gas exhaled during the fruits ripening process. The equipment adopted to pick up electrical signal is based on resistance and capacitance measuring that showed reversible electrical signal variation basically due the track geometry and cellulose fiber doping with an electrolyte. Another feature found was the office paper sensor decrease resistivity with fruit odors presence. The sensor manufacturing process is simple, basically consist in printing a mask with a negative image of the track by laser printing and office paper impregnation by an electrolyte.

KEYWORDS: Low cost sensor. Disposable sensor. Banana's odor sensor. Office paper sensor. Fruit ripeness sensor. Solid state sensor. e-Nose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Simbolização do nariz eletrônico (olfato), língua eletrônica (paladar) e olho eletrônico (visão)	25
Figura 2:	Competência multidisciplinar: Biologia, Química e Engenharia, suportando a Biotecnologia.....	26
Figura 3:	Ilustração de alguns equipamentos para reconhecimento de odores/gases: espectrômetro no infravermelho; cromatografia gasosa; <i>e-Nose</i> (nariz eletrônico); espectrometria de massa	27
Figura 4:	Ilustração do aspecto de impregnação do papel sulfite. (a) papel sulfite sem impregnação e (b) papel sulfite impregnado com tinta azul.....	28
Figura 5:	Esquema de funcionamento do sensor de PANI e do sensor de papel sulfite. (A) no sensor de PANI, a corrente é conduzida pelo eletrodo/polímero condutor, e (B) no sensor de papel sulfite, a corrente é conduzida pela impregnação de eletrólito nas fibras de celulose.....	29
Figura 6:	Foto ilustrativa do Equipamento <i>e-Nose</i> desenvolvida na Embrapa. Instrumentação que contém dois reservatórios para armazenamento das frutas com capacidade de até cinco sensores, um módulo microprocessado de coleta de dados e um computador com <i>software</i> para visualização e registro dos dados individualizado por sensor.....	30
Figura 7:	O mecanismo do sistema sensorial humano. Mostra o processo de recepção de odores realizados pelas células olfativas e, em seguida, a transdução das informações para o cérebro	34
Figura 8:	Escala <i>Von Loesecke</i> de maturação da banana. Representa o nível de Maturação da banana em uma escala numérica...	38
Figura 9:	Fatores que influenciam no processo de amadurecimento da banana. Os genes ETR1 e CTR1 envolvidos no processo que ocorre durante o amadurecimento da banana	39

Figura 10:	Monitoramento de produção dos compostos voláteis durante o amadurecimento da banana (14 dias) via cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.....	41
Figura 11:	Classificação dos domínios dos sensores: Domínio elétrico e não elétrico. Dentro do domínio elétrico, podemos subdividir em analógico, digital e tempo	47
Figura 12:	Exemplo de um microssensor com trilha do tamanho de $\frac{1}{4}$ de fio de cabelo: Trilha com eletrodos de 25 μm	48
Figura 13:	Modelo com as principais dimensões do eletrodo interdigitado de grafite do e-Nose da Embrapa.....	49
Figura 14:	Diagrama esquemático da estrutura de elemento Sensor. Em destaque, as camadas bioquimicamente ativas com enzimas, DNA, anticorpo, etc. e as camadas quimicamente ativas como adsorção, ligação covalente, sistema sol, gel etc.	51
Figura 15:	Estrutura de dopagem da polianilina (PANI) antes e após a aplicação de um molar de ácido clorídrico (HCl) para converter em um polímero condutor, PANI na forma esmeraldina.....	53
Figura 16:	Mapa mental para facilitar a visualização e conexão das atividades diretas e indiretas da pesquisa, que foi dividida em: desenvolvimento do sensor, caracterização do sinal e a parte experimental.....	57
Figura 17:	Papel sulfite Chamex fabricado com pasta de eucalipto e papel sulfite EcoQuality fabricado com pasta de bagaço de cana	59
Figura 18:	Câmara de 2,4 litros do nariz eletrônico portátil com terminais de contato de pressão e com capacidade de montagem de até três sensores.....	60
Figura 19:	Foto e Modelo simplificado do cabeçote Plasma <i>Sputtering</i> . O fenômeno de plasma é a coloração roxa dentro da câmara do <i>Sputtering</i>	61
Figura 20:	Modelo simplificado do fenômeno de funcionamento do Plasma <i>Sputtering</i> . Na parte superior, mostra a erosão de um	

	material pelo ataque de espécies do Plasma e na parte inferior (base), o filme depositado no substrato do sensor.....	62
Figura 21:	Máscara fabricada em aço inox de espessura 2,0mm com trilha interdigitada erodida (corroída), com 16 dentes, com figura invertida	63
Figura 22:	Impressão da trilha interdigitada via processo de Plasma <i>Sputtering</i> : tratamento de 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos e 60 minutos de exposição respectivamente.....	64
Figura 23:	Impressão da trilha interdigitada via processo de Plasma <i>Sputtering</i> : tratamento de 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos e 60 minutos de exposição respectivamente.....	65
Figura 24:	Lado esquerdo: figura de um sensor interdigitado convencional. Lado direito: novo sensor em desenvolvimento com as fibras de celulose, dopado na região branca	67
Figura 25:	Modelo de trilha Interdigitada e modelo de trilha contínua, utilizado para testar no nariz eletrônico portátil. Em destaque, geometrias apropriadas para caracterização do sinal via nariz eletrônico portátil.....	68
Figura 26:	Sem variação de resistência elétrica, com a presença da fruta em função da impressão <i>Laser</i> com <i>Toner</i> preto.....	69
Figura 27:	Comparativo da largura da trilha contínua: $2 \times 0,3\text{mm} = 0,6\text{mm}$; $1,5\text{mm}$ e $2 \times 1,5\text{mm} = 3,0\text{mm}$. Outra particularidade: a parte traseira do sensor também foi isolada com impressão <i>Laser</i>	70
Figura 28:	Figura ilustrativa dos raios iônicos em função dos elementos químicos.....	71
Figura 29:	Gráfico comparativo da resposta de capacitância ao gás butano dopado com diversos eletrólitos (princípio ativo). Em destaque três soluções: O-2, O-3 e GH-1.....	72
Figura 30:	Foto ampliada do sensor 100X para avaliar a superfície: (A) sulfite sem tratamento, (B) tratado com O-2, (C) tratado com O-3 e (D) tratado com GH-1 respectivamente.....	73

Figura 31:	Lado esquerdo: sensor com aplicação de camada ativa transparente. Lado direito: sensor com aplicação da mesma camada ativa com pigmentação preto. A pigmentação facilita a visualização da aplicação da camada ativa para um futuro controle de qualidade.....	74
Figura 32:	Equipamento <i>e-Nose</i> desenvolvido pela Embrapa, formado por um sistema eletrônico de aquisição de dados, um reservatório de vidro e o computador para o gerenciamento e armazenamento de dados.....	75
Figura 33:	Equipamento nariz eletrônico portátil construído durante o desenvolvimento do sensor, formado basicamente por um multímetro com interface <i>USB</i> , um <i>notebook</i> e um reservatório de vidro com um sistema valvulado.....	76
Figura 34:	Registro via osciloscópio do sinal de leitura de resistência e de capacitância. Para a medição de resistência, o multímetro gera uma tensão DC de 220mV, e para a medição de capacitância, o capacitmetro gera uma tensão onda quadrada de 820Hz e V_{pp} 2,5V.....	77
Figura 35:	Montagem em ligação série ou paralelo dos três sensores discretos de estado sólido, acoplados ao reservatório do nariz eletrônico portátil juntamente com o diagrama elétrico de uma ligação série e ligação paralelo.....	78
Figura 36:	Curva de resposta do sensor de PANI e do sensor de papel sulfite. Neste experimento foi possível avaliar que o sensor de PANI e o sensor de papel sulfite apresentam uma sensibilidade em função da presença da banana; contudo, com sinais opostos. Colocada a fruta com cinco minutos e removida com 20 minutos	82
Figura 37:	Novo teste de sinal do <i>e-Nose</i> em dois canais diferentes, com tira de papel sulfite. Todas as tiras apresentaram resposta ao sinal elétrico. A banana foi colocada às 0h20 e removida às 2h20.	82

Figura 38:	Teste de sinal com multímetro em quatro canais diferentes, com tira de papel sulfite. Todos os canais apresentaram resposta de sinal elétrico, conforme ilustra gráfico.....	84
Figura 39:	Utilizado o mesmo aparato de teste do e-Nose. Usado quatro canais com tiras de papel sulfite. Coletado o sinal de resistência via multímetro antes do módulo coletor de dados, com o e-Nose desligado. Montagem: aquisição de dados via pontas de prova do multímetro no módulo (caixa preta) do e-Nose	84
Figura 40:	Novo teste com três tiras de celulose recoberta 100% com Toner (Impressora Laser). Não foi sensível à presença da banana	85
Figura 41:	O gráfico verde é o sinal de aquisição de uma banana verde; o gráfico laranja é o sinal de aquisição de uma banana madura; e o gráfico azul é o valor da umidade dentro da câmara de aquisição de dados.....	88
Figura 42:	Variação da resistência para sensor via transparência Data Jet com filme de celulose com odor de banana madura, utilizando-se o nariz eletrônico portátil. O gráfico verde é o sinal de aquisição de transparência à base de celulose sem impressão inkjet, o gráfico azul claro e azul escuro são os sinais de aquisição de transparência à base de celulose com impressão inkjet, e o gráfico vermelho é o valor da umidade dentro da câmara de aquisição de dados	88
Figura 43:	Monitoramento da umidade relativa em oito dias consecutivos durante o período de amadurecimento da banana	90
Figura 44:	Monitoramento da variação de resistência em oito dias consecutivos durante o período de amadurecimento da banana, utilizando tira de papel sulfite pintado com InkJet amarela.....	90
Figura 45:	Destaque da Máscara com 2,0mm de espessura em aço inox. Foi erodida uma gravura de um eletrodo interdigitado de	

	16 dentes. As gravuras da máscara dos dentes são passantes para possibilitar a deposição do plasma.....	93
Figura 46:	Imagem por <i>AFM</i> da trilha fabricada pela técnica de Plasma.	93
Figura 47:	(A) pulverização catódica via Plasma <i>Sputtering</i> , (B) elementos condutivos Pb, Sn e Cu, utilizados como eletrodo no equipamento de plasma.....	95
Figura 48:	Avaliação do tempo de Exposição para a produção dos eletrodos via técnica de Plasma <i>Sputtering</i>	98
Figura 49:	Sensor com diferentes geometrias de trilhas contínuas. 0,6mm, 1,5mm e 3,0mm.....	98
Figura 50:	A trilha contínua desenvolvida para o monitoramento de resistência e não apresentou bons resultados para a medição de capacitância. O melhor resultado foi a trilha interdigitada subdividida em seis seções.....	100
Figura 51:	Avaliação da tinta <i>InkJet</i> preta, <i>cyan</i> , <i>magenta</i> , amarela e vermelha no sinal do sensor. Todas as versões com impressão <i>InkJet</i> apresentaram tempo de resposta do sensor melhores do que a tira de celulose original sem pintura.....	104
Figura 52:	Avaliação do pigmento BIO (açafão / Urucum) no sinal do sensor. A pigmentação BIO apresentou uma tendência: urucum + óleo vegetal retardaram o sinal, e açafão + álcool aceleraram a resposta do sinal.....	104
Figura 53:	Avaliação do pigmento BIO (açafão diluído com álcool / urucum diluído com óleo vegetal) no sinal do sensor com controle de umidade, utilizando SECAR.....	107
Figura 54:	Simulação da umidade dentro do reservatório do nariz eletrônico via umidade relativa de 85% (83ml de água aquecida a 32°C)	107
Figura 55:	Resposta capacitância do sensor interdigitado sob presença de gás butano com diferentes tipos de princípio ativo.....	111
Figura 56:	Resposta em milivolts e pico <i>Faraday</i> do sensor interdigitado, padrão dopado GH-1 (EDTA + Cloreto de Magnésio +Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio).....	114

Figura 57:	Dispositivo <i>Off-Set</i> e calibração do <i>e-Nose</i>	117
Figura 58:	Comparativo do decaimento da resistência em função do tempo e da umidade.....	119
Figura 59:	Comparativo de quatro sensores no monitoramento de diferentes níveis de amadurecimento da banana, medidos após 60 minutos de exposição e com patamares de umidade em 70%	121
Figura 60:	Avaliação do decaimento da resistência em função da umidade	121
Figura 61:	Comparativo do método de medição: resistividade onda DC Versus capacitância onda AC.....	123
Figura 62:	Histerese é o atraso do tempo de resposta necessário entre abrir e fechar a rótula e a inflexão do sinal do nariz eletrônico.	125
Figura 63:	Dispositivo especial com rótulas de abre e fecha para avaliação de histerese.....	125
Figura 64:	Comparativo do sistema de fixação do sensor. O sistema original apresenta um parafuso central para a fixação do sensor. O sistema portátil foi desenvolvido com um sistema de terminais de pressão	126
Figura 65:	Foi incorporada uma resistência de 1,5W na tampa do reservatório do nariz eletrônico para manter os sensores discretos de estado sólido aquecidos em uma temperatura de aproximadamente 35°C	126
Figura 66:	Sistema banho-maria com controlador de temperatura automática até 35°C. Dispositivo para compensar a variação da temperatura ambiente (verão e inverno) fora do ambiente de laboratório	127
Figura 67:	Dispositivo especial para injetar gás butano dentro do reservatório de medição do nariz eletrônico portátil	128
Figura 68:	Tampa especial móvel do reservatório com possibilidade de montar o sensor na posição vertical e horizontal.....	128

Figura 69:	Dispositivo com rótula abre e fecha. O fio verde é o aterramento do sistema para eventual interferência eletromagnética da manipulação da rótula.....	129
Figura 70:	Multímetro com saída ótica RS232 e interface <i>USB</i> para registro do monitoramento <i>on-line</i> do processo de amadurecimento da banana. Também é eficaz e preciso no monitoramento da histerese.....	129
Figura 71:	Dispositivo para avaliação da umidade dentro do reservatório: (A) analógico e (B) digital, que medem simultaneamente a umidade interna e externa do reservatório	130
Figura 72:	Proposta de sensor com diferentes geometrias de trilhas e dopagem multifuncional.....	139
Quadro 1:	Quadro de capacidade de adsorção química de gases em função dos elementos químicos.	55
Quadro 2:	Condições de regulagem do equipamento de Plasma <i>Sputtering</i>	63
Quadro 3:	Quadro comparativa da sensibilidade e histerese do elemento sensor (inercia do sinal) sob ação do gás butano...	111
Quadro 4:	Quadro de Calibração do <i>e-Nose</i> . Dados: tensão de saída, PWM, resistência de ganho, cálculo da corrente, etc. O potenciômetro frontal do módulo de leitura do <i>e-Nose</i> ajusta a resistência de ganho individualmente por canal.....	117

LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Corrente Alternada
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
CG-EM	Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas
CTR1	<i>Constitutive Triple Response 1</i>
DC	Corrente Contínua
DLC	<i>Diamond Like Carbon</i>
ETR1	<i>Ethylene Receptor 1</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LVDTs	<i>Linear Variable Differential Transformers</i>
PANI	Polianilina
PET	Politereftalato de etileno
pH	Potencial hidrogeniônico
PWM	<i>Pulso Width Modulation</i>
TFT	Técnica de formação de trilhas
UR	Umidade Relativa
USB	<i>Universal Serial Bus</i>
Vpp	Tensão pico a pico
ϵ_0	Permissividade no vácuo $\epsilon_0 = 8,854238837 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$
ϵ	Constante dielétrica
Ω	Unidade de Resistência Ohm

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
1.1 DEMANDA / JUSTIFICATIVA	30
1.1.1 Objetivos	31
1.2 MOTIVADORES	32
1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
1.3.1 Nariz Eletrônico	33
1.3.1.1 Mecanismo do sistema sensorial humano	33
1.3.1.2 Combinação da língua eletrônica com o nariz eletrônico ..	34
1.3.1.3 Característica dos narizes eletrônicos	35
1.3.1.4 Tecnologias de reconhecimento de odor	36
1.3.2 Processo de amadurecimento das bananas	37
1.3.2.1 Princípios do Amadurecimento das frutas	38
1.3.2.2 Aromas	39
1.3.2.3 Monitoramento de produção dos compostos voláteis durante o amadurecimento via Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	40
1.3.3 Elemento Sensor	45
1.3.3.1 Conceito de Sensor	45
1.3.3.2 Tipos de Sensores	46
1.3.3.3 Características dos Sensores	47
1.3.3.4 Sensor discreto de estado sólido	48
A) Trilha ou Eletrodo Interdigitado (a)	49
B) Camada Ativa	50
C) Princípio do funcionamento da Camada Ativa	53
2. PLANEJAMENTO / METODOLOGIA	56
2.1 DESENVOLVIMENTO DO SENSOR	58
2.1.1 Estado da Técnica	58
2.1.2 Substrato	58
2.1.3 Trilha Interdigitada	60
2.1.3.1 Desenvolvimento da trilha no processo Plasma <i>Sputtering</i> . ..	60
2.1.3.2 Desenvolvimento da trilha interdigitada, utilizando-se as fibras de celulose do papel sulfite	66

2.1.4 Princípio Ativo (Eletrólito)	70
2.1.4.1 Lista dos eletrólitos da camada ativa testada.....	71
2.1.4.2 Oportunidade de melhorias	73
2.2 CARACTERIZAÇÃO DO SINAL	74
2.2.1 Equipamento de medição	76
2.2.2 Método de medição	77
3. PARTE EXPERIMENTAL	79
3.1 SUBSTRATO	79
3.1.1 Curva de resposta do sensor de PANI e do sensor de papel sulfite.....	80
3.1.2 Novo teste com tira de papel sulfite visando obter tensão negativa.....	81
3.1.3 Avaliar o sinal de saída usando um multímetro na escala resistência	83
3.1.4 Teste para avaliar impressão a <i>Laser</i>	85
3.1.5 Comparativo banana verde versus banana madura.....	86
3.1.6 Avaliação da folha de transparência tratada com celulose	87
3.1.7 Avaliação do sinal do sensor no processo de amadurecimento da banana	89
3.2 TRILHAS SIMPLES OU INTERDIGITADAS	91
3.2.1 Desenvolvimento da Grade para o equipamento de Plasma <i>Sputtering</i>	91
3.2.2 Avaliação da espessura do filme depositado por <i>AFM</i>	92
3.2.3 Pulverização catódica de materiais condutivos via Plasma <i>Sputtering</i>	94
3.2.4 Avaliação do tempo de exposição para a produção dos eletrodos via Plasma <i>Sputtering</i>	96
3.2.5 Desenvolvimento de trilha contínua com diferentes larguras	97
3.2.6 Avaliação da trilha: medição de capacitância	99
3.3 DOPAGEM	101
3.3.1 Avaliação de resposta do sensor de cheiro - Comparativo: banana prata versus banana nanica	101
3.3.2 Avaliar o comportamento da tinta <i>InkJet</i>	102

3.3.3 Avaliar o comportamento do pigmento BIO (Açafrão / Urucum) .	103
3.3.4 Avaliar o comportamento do pigmento BIO (Açafrão / Urucum) com controle de umidade	105
3.3.5 Simulação da umidade dentro do reservatório do nariz eletrônico via umidade relativa	106
3.3.6 Sem o princípio ativo aplicado às fibras de celulose, o sensor de papel sulfite não apresenta resposta à capacitância com gás butano ..	108
3.3.7 Avaliação da sensibilidade dos melhores agentes dopantes do estudo 3.3.6	110
3.3.8 Avaliação da validade do tratamento do princípio ativo EDTA + Cloreto de Magnésio + Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio GH-1	112
3.3.9 Geração de diferencial de potencial com sensor interdigitado, padrão dopado com GH-1 (EDTA + Cloreto de Magnésio +Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio)	113
3.4 OUTROS	115
3.4.1 Dispositivo <i>Off-Set</i> Calibração do <i>e-Nose</i>	115
3.4.2 Calibração do Nariz Eletrônico	116
3.4.3 Avaliação do gráfico de coleta de dados do sensor em função do tempo e da umidade	118
3.4.4 Avaliação do gráfico de coleta de dados do sensor em função do tempo e da umidade, considerando o processo de amadurecimento da banana	120
3.4.5 Avaliação do Método de medição: Resistência Versus Capacitância.....	122
3.4.6 Método de avaliação de histerese nos experimentos capacitivos	124
3.4.7 Acessórios e detalhes construtivos do nariz eletrônico portátil	126
3.5 SÍNTESE: LIÇÕES APRENDIDAS	130
4. CONCLUSÃO	135
5. PERSPECTIVA DE TRABALHOS FUTUROS	138

REFERÊNCIAS	140
GLOSSÁRIO	143

1 INTRODUÇÃO

A proposta da pesquisa foi buscar alternativas de baixo custo para automatizar o processo de seleção e classificação do nível de maturação da banana, utilizando-se do reconhecimento de gás exalado no processo de maturação via biológica em vez de inspeção visual humana. Essa tecnologia é conhecida como nariz eletrônico, constituída basicamente por um sensor conectado a um aparato eletrônico. Atualmente, a seleção e classificação das frutas é uma tarefa trabalhosa e imprecisa, que dita o momento da colheita e o momento da comercialização. Essa seleção, via inspeção visual humana, utilizando-se da cor da casca da banana como referência para seleção (escala *Von Loesecke*) tem um impacto direto no custo e na qualidade do produto.

O nariz eletrônico tem o objetivo de medir compostos voláteis relacionados ao aroma/odor. O aroma é a consequência de dezenas ou centenas de substâncias voláteis, representantes de várias classes químicas, com diferentes propriedades físico-químicas. O primeiro sistema de multissensores designado para análise de aromas, o nariz eletrônico, foi introduzido no início da década de 80 e desenvolvido nos anos 90, baseado em algumas similaridades com o sistema biológico olfativo, compreendendo receptores não específicos (sensores) e uma rede neural para processamento dos dados.

O objeto da pesquisa é o desenvolvimento desses receptores sensíveis a voláteis, também conhecidos como sensores, que nada mais são do que dispositivos para detectar e medir quantidades muito pequenas ou alterações em um bioquímico / substância química (PALLÀS-ARENÝ, et al. 2000; VENANCIO, et al. 2007; FRADEN, 2003; COOPER, et al. 2004; HERRMANN JR., et al. 2007; STEFFENS, et al. 2009).

Uma das oportunidades de aplicação do nariz eletrônico é o monitoramento do amadurecimento das frutas, tanto no processo de produção como durante o seu armazenamento para aumentar e garantir a qualidade do produto.

Uma tecnologia concorrente do nariz eletrônico é a inspeção visual automática ou olho eletrônico, que classifica o nível de maturação da banana por meio das cores das cascas.

Outra tecnologia alternativa será a língua eletrônica, que poderá classificar o nível de maturação da fruta, por exemplo, por meio da presença de enzimas. Contudo, é um ensaio destrutivo e deverá ser feito por amostragem.

As tecnologias nariz eletrônico, olho eletrônico e língua eletrônica são tecnologias complementares (simbolizado na figura 1), que poderão ser usadas em conjunto para melhorar o desempenho nas automações dos processos industriais.

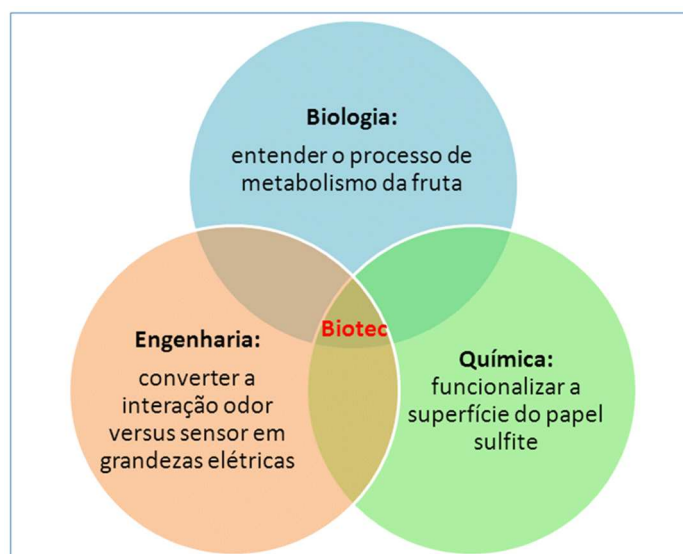
Figura 1: Simbolização do nariz eletrônico (olfato), língua eletrônica (paladar) e olho eletrônico (visão).



Fonte: Nariz eletrônico. 2015. Língua eletrônica. CRUESP. 2015. Olho eletrônico. INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. 2015

O desafio na biotecnologia foi incorporar competências multidisciplinares, ou seja: a biologia, para entender o processo de metabolismo da fruta; a química, para funcionalizar a superfície do papel sulfite; e a engenharia, para converter a interação odor versus sensor em grandezas elétricas, conforme esquematizado na figura 2. Essa integração multidisciplinar foi fundamental para buscar soluções tecnológicas para os problemas cotidianos, como o desenvolvimento de um sensor de baixo custo e descartável, fabricado em papel sulfite a ser utilizado no reconhecimento do nível de amadurecimento das frutas.

Figura 2: Competência multidisciplinar como biologia, química e engenharia suportando a Biotecnologia.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As principais tecnologias utilizadas para o reconhecimento de odores são: espectrômetro no infravermelho, um instrumento que passa luz infravermelha através de uma molécula orgânica e produz um espectro com o traçado da quantidade de luz transmitida no eixo vertical, comparado com o comprimento de onda da radiação infravermelha no eixo horizontal; a cromatografia gasosa, usada em química orgânica para separação de compostos que podem ser vaporizados sem decomposição; os sensores discretos de estado sólido como: polímero condutor, óxido de metal ou dispositivo piezoelétrico; e a espectrometria de massa, que é um método para identificar os diferentes átomos que compõem uma substância, representada na figura 3.

O grande desafio é a redução de custo para viabilizar a utilização dessa tecnologia no cotidiano fora do ambiente laboratorial.

Os sensores discretos de estado sólido são os mais baratos. É um modelo simples de grade condutiva dopada com um revestimento sensível bioquimicamente. Por exemplo, um polímero condutor construído sobre um substrato comum, como o filme de transparência (HERRMANN JR., et al., 2006; STEFFENS, et al. 2009).

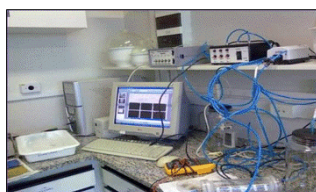
Figura 3: Ilustração de alguns equipamentos para reconhecimento de odores/gases: espectrômetro no infravermelho; cromatografia gasosa; e-Nose (nariz eletrônico); espectrometria de massa.



Espectrômetro no infravermelho



Cromatografia gasosa



e-Nose



Espectrômetro de massa

Fonte: Espectrômetro no infravermelho UFPI. 2015. Cromatografia gasosa. ÁDAMO PORTO GAMA. 2015. e-Nose: acervo do autor. Espectrômetro de massa NEWS MEDICAL. 2015.

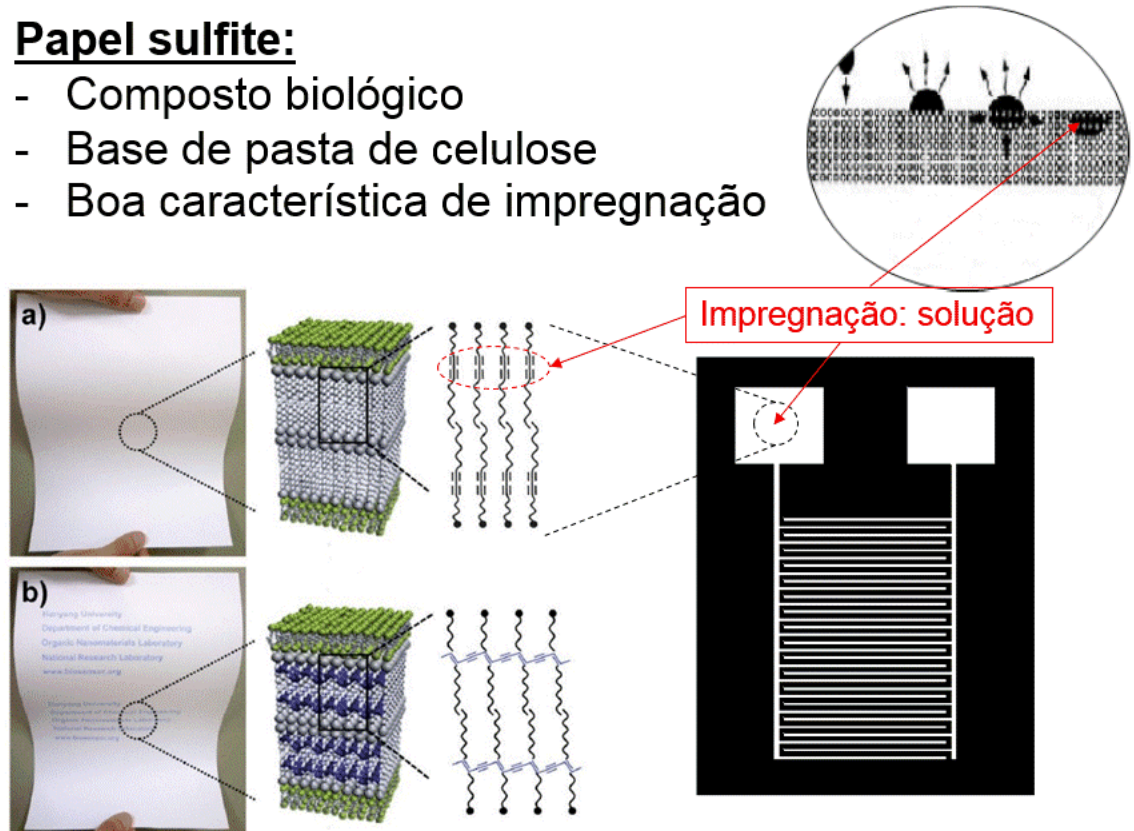
O presente trabalho propõe uma metodologia alternativa para fabricar o sensor de baixo custo e descartável, utilizando-se papel sulfite.

O papel sulfite é composto principalmente de pasta de celulose, que apresenta uma boa característica de impregnação, ou seja, fibras naturais capazes de absorver uma solução conforme ilustra a figura 4.

Figura 4: Ilustração do aspecto de impregnação do papel sulfite. (a) papel sulfite sem impregnação e (b) papel sulfite impregnado com tinta azul.

Papel sulfite:

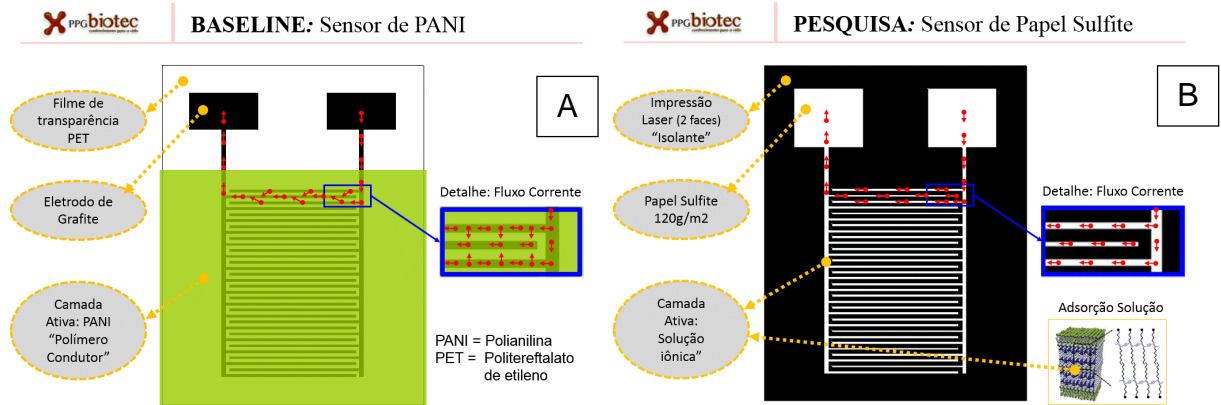
- Composto biológico
- Base de pasta de celulose
- Boa característica de impregnação



Fonte: Adaptada pelo autor.

Uma das metas da pesquisa foi eliminar os eletrodos convencionais dos sensores interdigitados (figura 5A), dopando-se as fibras de celulose do papel sulfite com eletrólito (figura 5B), ou seja, uma substância que se torna um condutor de eletricidade, como é o caso do cloreto de magnésio ($MgCl_2$), iodeto de potássio (KI), hidróxido de sódio (NaOH) entre outros, visando à adsorção superficial dos gases e, por consequência, a modificação da condutividade elétrica superficial.

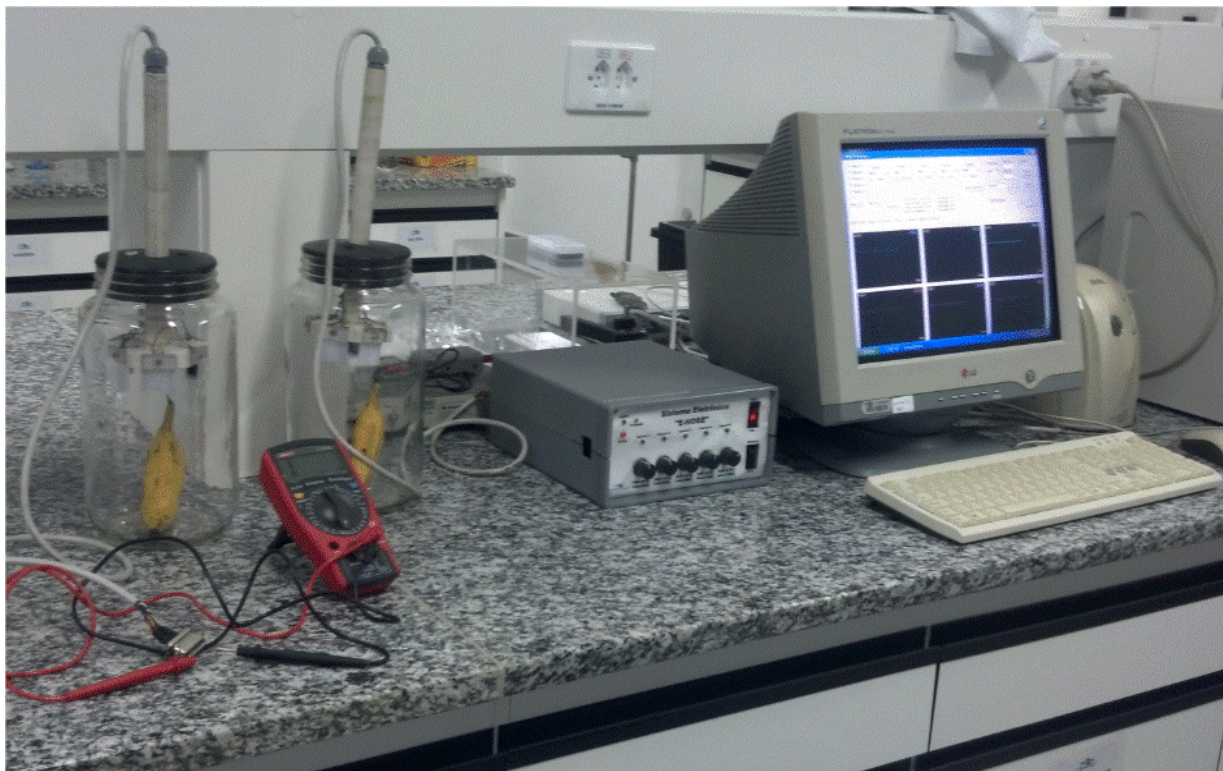
Figura 5: Esquema de funcionamento do sensor de PANI e do sensor de Papel Sulfite. (A) no Sensor de PANI, a corrente é conduzida pelo eletrodo/polimero condutor; e (B) no sensor de papel sulfite, a corrente é conduzida pela impregnação de eletrólito nas fibras de celulose.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Essa configuração de substituir os eletrodos interdigitados com fibra de celulose dopada com receptores iônicos/eletrólito foi uma originalidade desta pesquisa. Foi necessário desenvolver uma máscara sobre a superfície do papel sulfite com o objetivo de delimitar a região de ataque da solução iônica e ao mesmo tempo isolar eletricamente essa região. Para a caracterização do desempenho do elemento sensor, foi utilizado o equipamento *e-Nose* desenvolvido pela Embrapa (figura 6) e também outros equipamentos de medição de resistência, capacitância e voltagem disponíveis no mercado.

Figura 6: Foto ilustrativa do Equipamento *e-Nose* desenvolvida na Embrapa Instrumentação, que contém dois reservatórios para armazenamento das frutas com capacidade de até 5 sensores, um módulo microprocessado de coleta de dados e um computador com *software* para visualização e registro dos dados individualizados por sensor.



Fonte: Acervo do autor.

1.1 DEMANDA / JUSTIFICATIVA

A seleção e classificação de frutas é uma tarefa trabalhosa e imprecisa que dita o momento da colheita e da comercialização, com impacto direto no custo e na qualidade do produto.

A banana é uma fruta que apresenta alta perecibilidade e metabolismo muito maiores que o de outros frutos comumente consumidos. Devido a essa característica, é perceptível o amadurecimento rápido em altas temperaturas, encurtando a sua longevidade e o período de comercialização. Esse rápido amadurecimento das bananas resulta em altos índices de perdas pós-colheita aliado a fatores como o despreparo dos agentes da cadeia de comercialização no manuseio da fruta e o desconhecimento das características de amadurecimento (HERRMANN JR. et al., 2006).

Atualmente, a metodologia existente no mercado é a inspeção visual humana da cor da casca, utilizando a escala de *Von Loesecke*. O Brasil foi o sexto produtor mundial de banana em 2011, com uma produção de 7,3 milhões de toneladas anuais. A produção mundial de 145 milhões de toneladas anuais (Boletim Embrapa). É um mercado atraente para desenvolver novas soluções tecnológicas, aumentar a qualidade do produto, diminuir o custo e sustentar o desenvolvimento de um sensor de baixo custo e descartável.

1.1.1 Objetivos

A proposta desta pesquisa visa buscar alternativas para automatizar esse processo de seleção de frutas, utilizando o reconhecimento de teor de gás exalado, por exemplo, o gás etileno, no processo de maturação da banana (via biológica) em vez da inspeção visual humana. Após o desenvolvimento do conhecimento do sensor de odor para a banana, podemos replicar esse conhecimento para desenvolver sensores para outras finalidades agropecuárias, que é foco da Embrapa.

O objetivo desta pesquisa foi desenvolver um sensor de baixo custo, descartável para o monitoramento de odor. Baixo custo foi considerado como centavos de reais.

Para atingir esse objetivo, o processo de fabricação desse sensor deverá ser simples – talvez o grande desafio para o pesquisador que busca sempre a tecnologia no estado da arte. A estratégia adotada no desenvolvimento foi buscar recursos disponíveis no cotidiano, sendo possível ser fabricado até pelo próprio usuário.

Algumas características do sensor:

- Fabricação em papel sulfite (motivo da pesquisa).
- Monitoramento do processo de amadurecimento da banana.
- Baixo custo (entre R\$ 0,01 a R\$ 0,09).
- Descartável, ou seja, o sensor poderá ser descartado em lixo comum.
- Estratégia: buscar recursos do nosso cotidiano para a produção do sensor.
- Características importantes de desempenho de um elemento sensor: sensibilidade, repetibilidade e reversibilidade.

- Para a análise do sinal do sensor, será utilizado o equipamento e-Nose, desenvolvido pelo grupo de sensores da Embrapa Instrumentação. Contudo, a proposta foi também a de poder avaliar o sinal do sensor via equipamentos eletrônicos como o multímetro e o capacitômetro, disponíveis no mercado.

- Fase 1 da pesquisa: desenvolver o elemento sensor.

- Fase 2: desenvolver a versão portátil do módulo eletrônico do nariz eletrônico com o seu respectivo algoritmo (software) e com a opção de interface USB para registro dos dados fora do escopo desta pesquisa.

- O estado da técnica do nosso estudo será um sensor de estado sólido de filme de PET com trilhas de grafite dopado com polímero condutor PANI, desenvolvido pelo grupo de pesquisas da Embrapa, do Nariz Eletrônico.

1.2 MOTIVADORES

A Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) inovou e criou o primeiro programa de caráter multidisciplinar de Biotecnologia em 2004. A proposta foi a integração das áreas biológicas, exatas e humanas visando à multidisciplinaridade e ao fortalecimento do crescimento da Biotecnologia com a UFSCar e do polo de tecnologia da região de São Carlos. Para o sucesso desse programa, o desafio foi o criar condições para motivar os discentes das áreas de exatas e humanas na integração desse projeto.

Os motivadores para o desenvolvimento do sensor de odor foram: a conexão entre a Biologia e a Engenharia; o desafio de desenvolver um sensor de baixo custo em papel sulfite, utilizando recursos disponíveis em nosso cotidiano que permitam, inclusive, ser fabricado pelo próprio usuário (viabilidade econômica), ou seja, desenvolver a criatividade para buscar soluções simples; a elaboração de um projeto com demanda mercadológica, produzindo novos conhecimentos e competências que venham agregar valor.

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O resumo da pesquisa bibliográfica foi segmentado em três blocos: compreensão do conceito de Nariz Eletrônico (produto do desenvolvimento); processo

de amadurecimento das frutas (a parte importante para o desenvolvimento do sensor); e o sensor de detecção de odores propriamente dito (objeto da pesquisa).

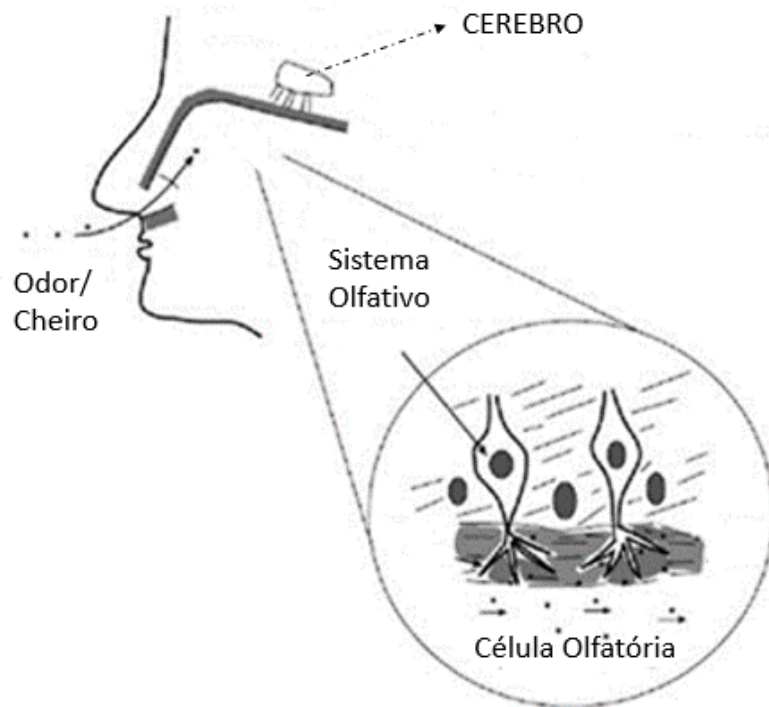
1.3.1 Nariz Eletrônico

Uma fonte de inspiração para a criação de sistemas artificiais foi a natureza, e não foi diferente com o nariz eletrônico. O seu desenvolvimento e, posteriormente, o da língua eletrônica foi inspirado em um sistema sensorial biológico. O sistema olfatório consiste num grande número de receptores não específicos (sensores) que reagem com componentes voláteis e transferem o estímulo via sistema nervoso para o cérebro, onde a rede neural processa o sinal.

1.3.1.1 Mecanismo do sistema sensorial humano

Vários estímulos podem excitar os diferentes receptores de sentidos do corpo humano (por exemplo, olfativos). Esses receptores transformam os estímulos externos em impulsos nervosos para caracterizá-los com determinadas frequências. Esses impulsos nervosos irão produzir sinais dos sentidos que passam separadamente no canal de condução nervosa correspondente à área sensorial do córtex cerebral. A figura 7 mostra a recepção de substâncias químicas pelas células olfativas e, em seguida, a transdução das informações para o cérebro (VARNAMKHAISTI et al., 2010).

Figura 7: O mecanismo do sistema sensorial humano. Mostra o processo de recepção de odores realizados pelas células olfativas e, em seguida, a transdução das informações para o cérebro.



Fonte: VARNAMKHAISTI et al., 2010.

1.3.1.2 Combinação da língua eletrônica com o nariz eletrônico

O sabor é um fator decisivo na escolha e aceitação de alimentos e bebidas. Alimentos processados que não apresentam o aroma e gosto originais do produto serão rejeitados pelo consumidor. O sabor é uma resposta integrada às sensações do gosto e do aroma. O gosto é atribuído aos compostos não voláteis presentes nos alimentos, tais como: açúcares, sais, limonina e ácidos, determinando os gostos básicos conhecidos como doce, salgado, amargo, ácido e umami. O aroma é devido a dezenas ou centenas de substâncias voláteis, representantes de várias classes químicas, com diferentes propriedades físico-químicas.

Instrumentos chamados narizes eletrônicos têm sido rotineiramente usados para o controle de odor e aroma dos alimentos.

Nariz eletrônico e língua eletrônica medem aspectos diferentes na percepção sensorial dos consumidores. O primeiro mede compostos voláteis do aroma/odor, e o segundo mede compostos não voláteis que permanecem nos alimentos e bebidas. Os sensores do nariz eletrônico somente detectam as espécies químicas presentes no *headspace* (câmara de gás) geradas por aquecimento das amostras. Os sensores da língua eletrônica detectam todas as espécies químicas presentes nas amostras líquidas. Ou seja, o nariz eletrônico é um instrumento com sensores capazes de reconhecer odores. As línguas eletrônicas, ao contrário, são sistemas para análise de líquidos. Os dois instrumentos são complementares para a maioria das aplicações.

O primeiro sistema de multissensor designado para análise de aromas, o nariz eletrônico, foi introduzido no início da década de 80 e desenvolvido na década passada. Baseado em algumas similaridades com o sistema biológico olfatório, compreende receptores não específicos (sensores) e uma rede neural para processamento dos dados. Os narizes eletrônicos medem somente compostos químicos voláteis que constituem o odor das amostras.

A percepção sensorial humana não envolve somente o odor e aroma, mas também, gosto, cor, textura e som. Estudos mostraram que a utilização simultânea do nariz eletrônico e da língua eletrônica pode aumentar a quantidade de informações extraídas das amostras, e com a integração do sistema nariz-língua eletrônica há uma combinação dos dados, sendo possível obter um melhor resultado.

1.3.1.3 Característica dos narizes eletrônicos

O nariz eletrônico é um sistema que tenta imitar o nariz humano. Na verdade, seus sensores químicos lembram os neurônios primários com diferentes sensibilidades a diferentes odores. Pela interação química entre os compostos dos odores e os sensores químicos, é realizada uma alteração física ou química, dando assim origem aos sinais elétricos registrados pelos instrumentos analógicos como os neurônios secundários.

As amostras com odores semelhantes geralmente (mas nem sempre) dão origem a padrões semelhantes, e as amostras com odores diferentes representam diferenças

nos seus padrões. Quando os padrões de amostras da série são comparados, as diferenças podem ser correlacionadas com um odor de uma amostra distinta.

No sistema de nariz eletrônico, um mecanismo de reconhecimento de padrões, como o cérebro do sistema, permite a análise dos dados relevantes dos sinais do sensor. O desempenho dos dispositivos existentes de nariz eletrônico é muito dependente da qualidade do sensor, que está sujeito ao envelhecimento, e da necessidade de uma calibração e/ou substituição do sensor para manter o desempenho.

Os resultados da aplicação do potencial de um dispositivo, como o nariz eletrônico, para o controle de qualidade e segurança de atmosfera modificada (MA), na embalagem dos cortes de frangos, em diferentes níveis de temperaturas, foram comparados com os obtidos pelas análises microbiológicas, sensoriais e de *headspace*. Eles sugeriram que o nariz eletrônico poderia claramente distinguir pacotes de frango deteriorado, indicando que o dispositivo foi capaz de detectar sinais de deterioração, mesmo no início, em embalagem de carnes e aves. (VARNAMKHASTI et al., 2010).

1.3.1.4 Tecnologias de reconhecimento do odor

As principais tecnologias para o reconhecimento de odores são: espectrômetro no infravermelho, que é um instrumento que passa luz infravermelha através de uma molécula orgânica e produz um espectro com o traçado da quantidade de luz transmitida no eixo vertical, comparado com o comprimento de onda da radiação infravermelha no eixo horizontal. A cromatografia gasosa, que é usada em química orgânica para separação de compostos que podem ser vaporizados sem decomposição. Sensores discretos de estado sólido como: polímero condutor, óxido de metal ou dispositivo piezoelétrico e a espectrometria de massa, que se constitui em um método para identificar os diferentes átomos que compõem uma substância.

O nariz eletrônico começou a ser produzido em 1993, empregando uma série de sensores discretos de estado sólido como: polímero condutor, óxido de metal ou dispositivos piezoelétrico. Espectrômetros de massa específica configurados para análise rápida *headspace* foram introduzidos em 1998. Tanto o nariz eletrônico como os instrumentos *headspace* de espectrometria de massa são destinados a uma ampla

variedade de aromas, fragrâncias e aplicações, que procuram aumentar ou mesmo substituir a avaliação sensorial humana.

Em um nariz eletrônico, um gás de transporte leva a amostra de vapor através da câmara, onde seus componentes interagem com o substrato sensor. Dependendo do tipo de sensor, a sua resistência é alterada pela amostra para produzir uma resposta dependente do tempo.








Os sensores do nariz eletrônico estão sujeitos à ação da água e do álcool na amostra e da umidade, reduzindo não apenas a sensibilidade para outros componentes, mas também o rendimento da amostra, exigindo um longo tempo de recuperação. Além disso, os sensores do nariz podem ser envenenados por materiais fortemente adsorventes, tais como compostos sulfurados.

1.3.2 Processo de amadurecimento das bananas

As bananas tradicionais Nanicas (*Musa sp.*, subgrupo Cavendish) e Prata (*Musa sp.*, subgrupo Prata) são frutas que apresentam alta perecibilidade e metabolismo muito maior que o de outros frutos comumente consumidos. Esse rápido amadurecimento resulta em altos índices de perdas pós-colheita e com fatores como o despreparo dos agentes da cadeia de comercialização no manuseio da fruta e o desconhecimento das características de amadurecimento (LIMA et al., 2013).

Para avaliar o estágio de maturação da banana foi utilizada a escala de *Von Loesecke*, composta de sete estágios baseados na inspeção visual da cor da casca: 1) totalmente verde; 2) verde com traços amarelos; 3) mais verde que amarelo; 4) mais amarelo que verde; 5) amarelo com ponta verde; 6) amarelo; 7) amarelo com áreas marrons. Veja mais detalhes na figura 8.

Figura 8: Escala Von Loesecke de maturação da banana. Representa o nível de maturação da banana em uma escala numérica.

1	Verde		Cor normal na colheita
2	Verde Claro		Primeira mudança de cor durante o processo de amadurecimento
3	Verde Amarelado		Mudança pronunciada de cor. Ideal para ser enviada ao varejista em estações de clima temperado
4	Mais amarelada do que verde		Cor recomendada para ser enviada ao varejista em estações de clima frio. Ideal para exposição pelo varejista
5	Amarelada com pontas verdes		Máximo amadurecimento para exposição pelo varejista
6	Totalmente amarela		Ideal para consumo
7	Amarela com pintas marron		Completamente madura, com melhor sabor e maior valor nutritivo

Fonte: BALTAZAR, 2015.

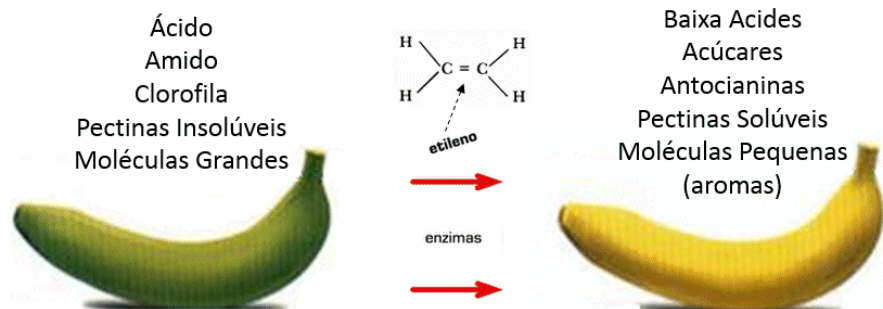
1.3.2.1 Princípios do amadurecimento das frutas

Para o desenvolvimento de um sensor, foi importante entender o princípio do amadurecimento das frutas, conforme ilustra a figura 9: receptores especiais nas células vegetais se prendem ao etileno. Os primeiros genes vegetais conhecidos, envolvidos nesse processo, ETR1 e CTR1, foram identificados em 1993. Eles impedem a ativação dos genes da maturação até que o etileno seja produzido via oxidação dos lipídeos. Quando isso acontece, o ETR1 e o CTR1 ficam inativos, provocando uma reação em cascata que finalmente prende outros genes produtores de várias enzimas: a pectinase, para quebrar as paredes celulares e promover o amolecimento da fruta; a amilase, para converter carboidratos em açúcares simples;

e a hidrólise, para reduzir a quantidade de clorofila da fruta, o que resulta na mudança da cor (CHIEBAO, 2013).

Figura 9: Fatores que influenciam no processo de amadurecimento da banana. Os genes ETR1 e CTR1 envolvidos no processo que ocorre durante o amadurecimento da banana.

ETR1 = Ethylene Receptor 1 (gene)
CTR1 = Constitutive Triple Response 1
(proteína – Molécula de sinalização)



ENZIMAS:

pectinase = quebrar as paredes celulares (amolecimento das frutas)

amilase = converter carboidratos em açúcares simples (sabor)

hidrolase = reduzir a quantidade de clorofila (mudança de cor)

Fonte: Elaborada pelo Autor.

1.3.2.2 Aromas

Os aromas são substâncias ou misturas de substâncias com propriedades odoríferas e/ou sápidas, capazes de conferirem ou intensificarem o aroma e/ou sabor dos alimentos. Classificam-se em naturais ou sintéticos. Os naturais são obtidos exclusivamente mediante métodos físicos, microbiológicos ou enzimáticos, de matérias-primas, aromatizantes/aromas de origem animal ou vegetal, normalmente utilizados na alimentação humana e que contenham substâncias odoríferas e/ou sápidas, seja em seu estado natural ou após um tratamento adequado (torrefação, cocção, fermentação, enriquecimento, enzimático, etc.).

Os aromas sintéticos são compostos quimicamente definidos e obtidos por processos químicos. Compreendem os aromas idênticos aos naturais e aos artificiais. Os idênticos aos naturais são as substâncias quimicamente definidas, obtidas por síntese e isoladas por processos químicos provenientes de matérias-primas de origem

animal ou vegetal e que apresentam uma estrutura química idêntica à das substâncias presentes nas referidas matérias-primas naturais (processadas ou não).

Os aromas artificiais são compostos químicos obtidos por síntese, que ainda não tenham sido identificados em produtos de origem animal ou vegetal e utilizados por suas propriedades aromáticas em seu estado primário, ou preparados para o consumo humano.

1.3.2.3 Monitoramento de produção dos compostos voláteis durante o amadurecimento via Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

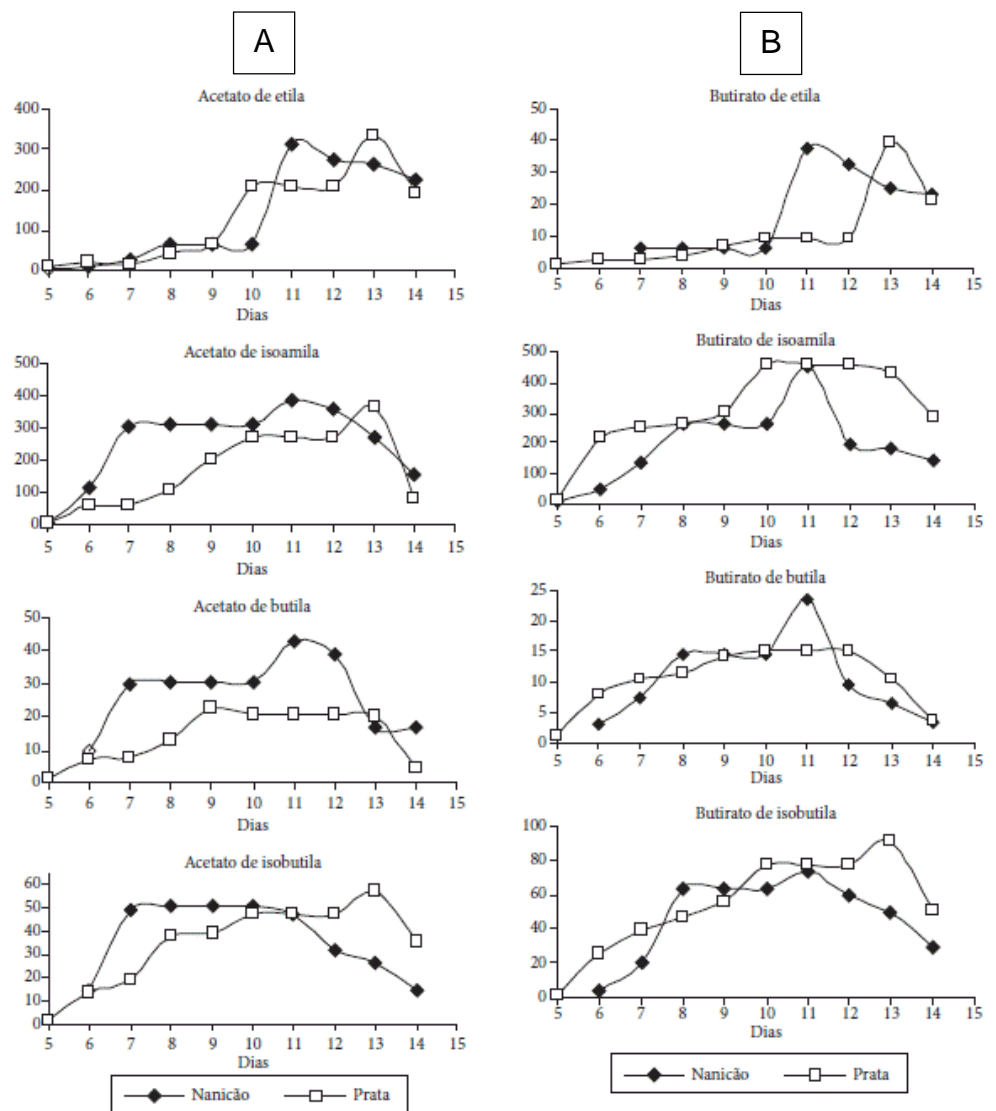
Foram encontrados álcoois, ácidos, aldeídos, cetonas, fenóis e especialmente os ésteres como constituintes majoritários no extrato volátil por CG-EM. Quinze ésteres da classe dos acetatos, butiratos, isobutiratos e isovaleratos, importantes para o aroma da banana, foram escolhidos para monitorar quantitativamente o processo de amadurecimento. As variações observadas na concentração dos ésteres, que neste estudo representaram cerca de 70% da área dos voláteis por CG para as cultivares Prata e Nanica, são mostradas nas Figuras 10A a 10D.

A figura 10A apresenta a flutuação na concentração dos acetatos para as cultivares Prata e Nanica ao longo do amadurecimento, monitorado durante 14 dias. Pela análise estatística realizada por intermédio do teste de *t student* para $p \leq 0,05$, foi detectada uma diferença quantitativa significativa na produção dos ésteres entre as cultivares dia a dia. A exceção ocorreu no 5º e no 9º dias para o acetato de etila, no 5º dia para o acetato de isoamila e no 6º, 10º e 11º dias para o acetato de isobutila. Notou-se ainda, que o acetato de butila e a isobutila são produzidos regularmente na cultivar Prata, enquanto que na banana Nanica só começaram a ser produzidos no 6º dia. A maior taxa de produção dos ésteres acetato durante o amadurecimento foi encontrada para a banana Nanica.

Na figura 10B, observa-se o comportamento da produção dos butiratos para as cultivares Prata e Nanica durante o período de amadurecimento. A análise estatística permitiu detectar diferenças quantitativas significativas na produção dos ésteres entre

as cultivares dia a dia. A exceção ocorreu no 9º e no 14º dias para o butirato de etila; no 9º, 10º e 14º dias para o butirato de butila; e no 8º dia para o butirato de isoamila. Perceberam-se ainda diferentes dias de surgimento dos butiratos de butila, isobutila e etila nas bananas Prata e banana Nanica. Na cultivar Prata, os butiratos de butila, isobutila e etila são produzidos regularmente. Já na banana Nanica, começam a ser produzidos a partir do 6º dia os butiratos de butila e isobutila, e no 7º dia, o butirato de etila. A maior concentração dos ésteres butirato durante o amadurecimento foi encontrada para a banana Prata. A exceção coube apenas ao butirato de etila, sendo que a banana Nanica superou a Prata.

Figura 10 A / 10B: Monitoramento de produção dos compostos voláteis durante o amadurecimento da banana (14 dias) via Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas. (A) concentração dos acetatos; B produção dos butiratos.



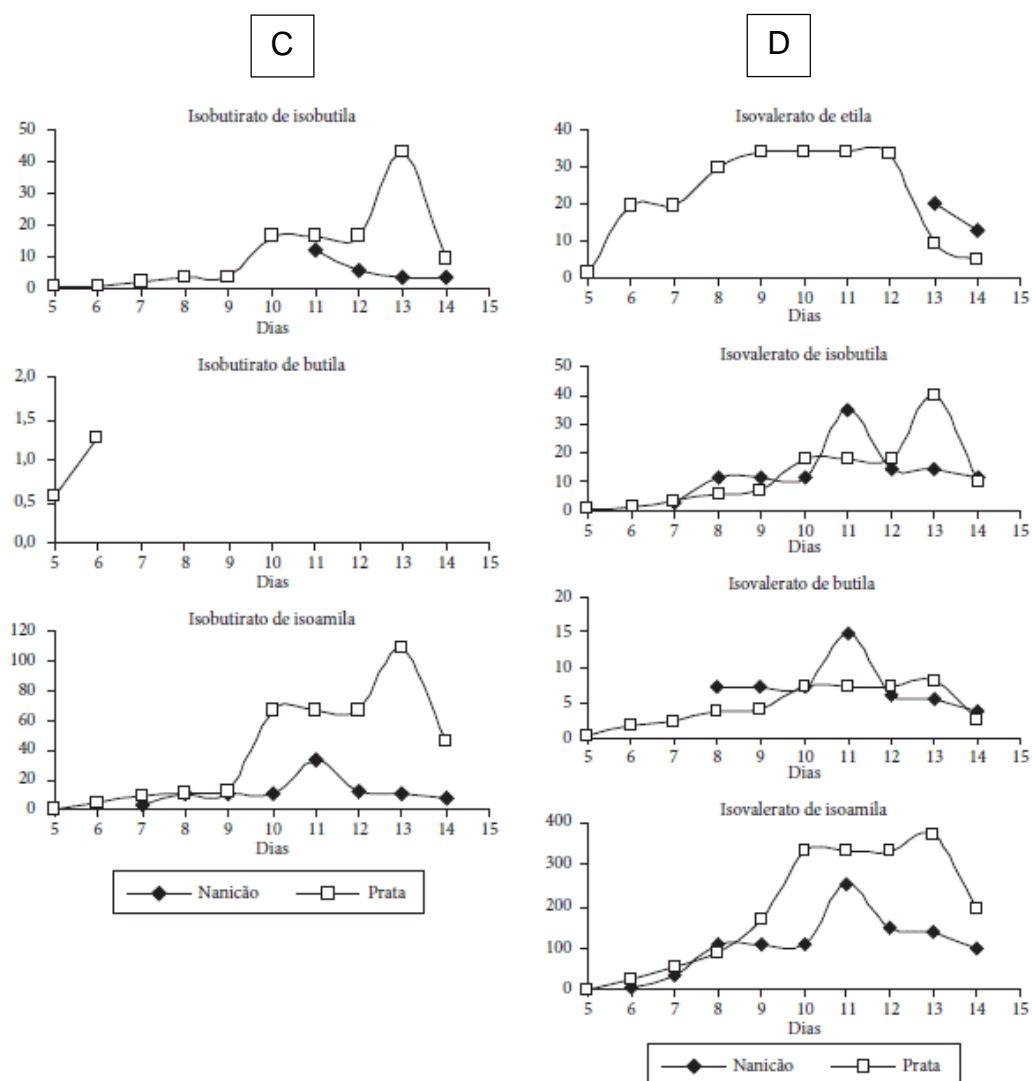
Fonte: NASCIMENTO JR. et al., 2008.

A figura 10C mostra o comportamento dos isobutiratos para as cultivares Prata e Nanica durante o período do amadurecimento. Observaram-se diferenças significativas na produção dos ésteres entre as cultivares dia a dia. A exceção ocorreu apenas para o isobutirato de isoamila no 8º e no 9º dias. Não foi observada a produção de isobutirato de butila na cultivar Nanica. Na cultivar Prata, a produção de isobutirato de butila ocorreu apenas no 5º e no 6º dias, com teores de aproximadamente 2 µg.kg⁻¹, os quais desaparecem após esse período. Observaram-se ainda diferentes dias de surgimento do isobutirato de isoamila e de isobutila nas cultivares Prata e Nanica. Enquanto que os isobutiratos de isoamila e isobutila são produzidos regularmente na banana Prata, na cultivar nanica começam a ser produzidos somente no 7º e no 11º dias, respectivamente.

A maior concentração dos isobutiratos durante o amadurecimento foi encontrada para a cultivar Prata.

Na figura 10D, mostram-se as variações na produção dos isovaleratos para as cultivares Prata e Nanica durante o período do amadurecimento. Observaram-se diferenças significativas na produção dos ésteres entre as cultivares dia a dia. A exceção ocorreu no 8º, no 12º e no 14º dias para o isovalerato de etila e no 7º e no 14º dias para o isovalerato de isobutila. Como verificado para as outras classes de ésteres, ocorreram atrasos nos dias de surgimento dos isovaleratos. Enquanto que os isovaleratos de isoamila, isobutila, butila e etila são produzidos regularmente na cultivar Prata, esses ésteres só surgem na cultivar Nanica a partir do 6º, 7º, 8º e 13º dias, respectivamente. O isovalerato de etila apresentou um comportamento particular na cultivar Nanica, pois surge na fase de senescência, em que o fruto apresentou características de apodrecimento. A maior concentração dos isovaleratos durante o amadurecimento foi encontrada para a banana Prata. A exceção ficou por conta do isovalerato de butila, sendo que a banana Nanica superou a Prata. O comportamento das curvas de produção dos ésteres seguiu um aumento contínuo, até um pico, para em seguida apresentar uma diminuição gradativa até a senescência. A exceção para esse comportamento são os ésteres isobutirato de isobutila e o isovalerato de etila na cultivar Nanica e o isobutirato de butila na cultivar Prata. Ocorreu ainda uma forte queda na concentração para a maioria dos compostos voláteis após o período de crescimento, como também relatado nos trabalhos anteriores.

Figura 10C / 10D: Monitoramento de produção dos compostos voláteis durante o amadurecimento da banana (14 dias) via Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa; (C) comportamento dos isobutiratos e (D) produção dos isovaleratos.



Fonte: NASCIMENTO JR. et al., 2008.

A queda no crescimento dos compostos voláteis ocorreu em dias diferentes para as cultivares. Enquanto que a banana Nânica apresentou essa queda a partir do 12º dia após a colheita, com exceção apenas para os ésteres acetato de isobutila e isovalerato de etila, a banana Prata exibiu, para a maioria dos compostos voláteis, queda no 14º dia após a colheita. A exceção foram os ésteres acetato de butila, butirato de butila, butirato de isoamila e isovalerato de etila.

Nessa queda para a banana Nanica (12º dia após a colheita), não foi observada uma taxa cíclica de produção para os ésteres acetato e butirato.

A cultivar Prata apresentou globalmente uma maior concentração de compostos voláteis durante o amadurecimento comparada à banana Nanica. A exceção coube aos ésteres acetatos. Essa maior concentração de ésteres encontrada para a cultivar Prata pode estar associada aos maiores níveis, em média, de acidez encontrados para essa cultivar comparada à Nanica, os quais são precursores de voláteis.

As quedas encontradas na produção dos compostos voláteis de bananas Prata e Nanica, em diferentes estágios de maturação, podem também estar associadas aos eventos físico-químicos e bioquímicos, acontecendo em tempos diferentes para ambas as cultivares. Isso pode ter afetado o caminho metabólico dos precursores que levam à formação dos compostos voláteis, como os aminoácidos e os ácidos graxos, podendo ter provocado as diferenças aqui observadas.

O declínio na formação dos compostos voláteis pode ser atribuído a fatores como a diminuição na concentração de precursores envolvidos na biossíntese desses ésteres, que atuam como substrato nos processos do amadurecimento. A combinação desses e de outros fatores podem responder pelas diferenças aqui encontradas para as cultivares Prata e Nanica (NASCIMENTO JR. et al., 2008).

No amadurecimento das frutas, ocorrem reações. A energia liberada utiliza várias reações fisiológicas, inclusive para a manutenção da integridade celular. A energia é suprida por alguns processos degradativos, principalmente a hidrólise do amido. Devido a esse papel, o amadurecimento tem chamado muito a atenção da comunidade científica nos últimos anos (STEFFENS, 2012).

O hormônio gasoso etileno tem um importante papel na regulação do amadurecimento dos frutos. O monitoramento de voláteis durante a maturação de frutas é muito importante, pois são indicativos de maturação, uma vez que as concentrações de etileno são baixas e produzidas pelo próprio fruto.

No amadurecimento de frutos e vegetais, eles produzem voláteis que podem ser detectados por dispositivos sensitivos. A concentração de voláteis cresce com o aumento da maturação dos frutos, liberando compostos como etileno, etil, éster, acetaldeído, etanol e ésteres acetatos.

A fração de voláteis em vários estágios de amadurecimento da banana tem resultado na identificação de aproximadamente 250 compostos. Voláteis característicos como ésteres, álcoois, ácidos e carbonilas constituem as quatro classes de compostos majoritários e que conferem o caráter do aroma da banana, enquanto as aminas e fenóis contribuem para a formação do odor.

Assim como outros frutos climatéricos – aqueles que apresentam um período em que ocorre uma elevação da taxa respiratória devido à produção autocatalítica de etileno, como as maçãs, pêssegos e goiabas –, a banana apresenta uma ascensão respiratória de etileno, a qual marca o início do amadurecimento. O etileno desempenha um papel crucial no estímulo do amadurecimento de frutos climatéricos. Por seu intermédio, iniciam-se as transformações bioquímicas, entre as quais a mudança de aparência, textura, sabor e aroma. Essas mudanças podem ser detectadas pela observação visual, por mudanças físicas ou pela análise das transformações endógenas, como a mudança nos teores de pigmentos, ácidos, taninos, carboidratos e voláteis. Por meio do uso de sensores, foi possível detectar esses gases emitidos durante a maturação de frutos sem a degradação, sendo possível determinar o ponto ótimo para a colheita.

1.3.3 Elemento Sensor

Um aspecto importante são os conceitos e as definições sobre o tema sensor.

Esses conceitos e definições e também os tipos e as características importantes desse componente (PALLÀS-ARENY et al., 2000) serão apresentados em um resumo.

1.3.3.1 Conceito de Sensor

Os sensores e os atuadores são transdutores que fazem a interface entre o sistema físico e o sistema eletrônico.

O transdutor é um dispositivo que converte uma grandeza de uma entidade física, na área mecânica, térmica, magnética, elétrica, química, radiação de luz, etc., em um sinal e vice-versa.

Os sensores são dispositivos especiais que têm a capacidade de converter grandezas físicas em sinais elétricos, e os atuadores são dispositivos especiais que convertem os sinais elétricos em grandezas físicas. A função do sensor é conseguir obter informações qualitativas e/ou quantitativas sobre as entidades físicas. No caso do atuador, a sua função foi exatamente oposta. Alguns exemplos de aplicações dos sensores: temperatura, pressão, fluxo, nível, umidade, pH, composição química, odor, posição, velocidade, aceleração, força, torque, densidade e assim por diante.

1.3.3.2 Tipos de Sensores

Existem diversos tipos de sensores como: sensores resistivos, sensores eletromagnéticos, sensores de relutância variável, sensores de *self-generating*, sensores piezoelétricos, sensores digitais, sensores ditos inteligentes, entre outros. Veja a seguir, uma descrição do funcionamento de alguns desses principais tipos de sensores correlacionados com o projeto:

Sensores Resistivos: Os sensores resistivos são os mais comuns. Eles se baseiam na variação da resistência elétrica, como os potenciômetros, ou até mesmo os *strain gages*, que variam a resistência em função da tensão ou deformação do material. O termistor é outro tipo de sensor que varia a resistência em função da variação de temperatura, e o fotorresistor, que varia a resistência em função da variação da intensidade de luz.

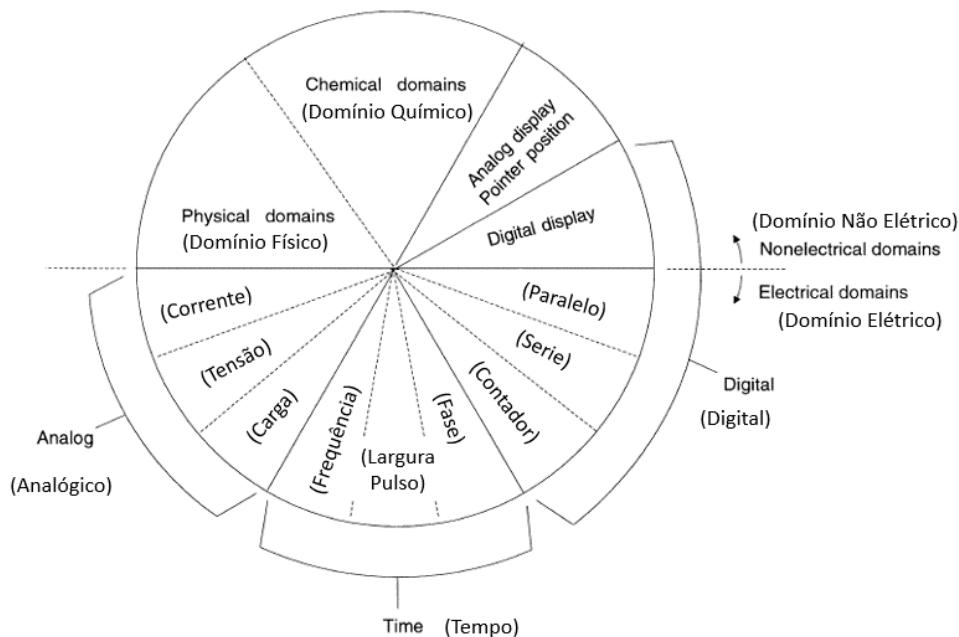
Sensores *Self-Generating*: são os sensores eletroquímicos que produzem um potencial elétrico em resposta a uma alteração da concentração em uma amostra química. Esses sensores amperométricos usam uma tensão aplicada à produção de uma corrente elétrica em resposta a uma concentração ou mudança de uma amostra química.

Para o bom funcionamento do sensor, características como sensibilidade, reversibilidade e seletividade são fundamentais.

1.3.3.3 Características dos Sensores

Data Domain é o nome de uma unidade usada para representar ou transmitir uma informação. No domínio analógico, a informação é transmitida por uma amplitude de sinal do tipo voltagem. No domínio do tempo, a informação é transmitida por uma relação de tempo do tipo frequência. No domínio digital, a informação é transmitida por dois valores do tipo *flags*. Essa informação pode ser direta ou indireta: a direta é a conversão do sensor em um sinal para uma referência direta com a grandeza física, e a indireta é a utilização de uma equação e/ou uma entidade externa para transformar a informação compatível com a grandeza física. Na figura 11, podemos ter uma visualização semiótica do domínio citado.

Figura 11: Classificação dos domínios dos sensores: Domínio elétrico e não elétrico. Dentro do domínio elétrico, podemos subdividir em analógico, digital e tempo.



Fonte: PALLÁS-ARENY et al., 2000.

Os sensores podem ser classificados em ativo ou passivo. O sensor ativo é o que necessita de uma fonte externa de energia para gerar o sinal de saída. O passivo é o sensor que gera o sinal de saída somente com a excitação de entrada.

A acurácia do sensor é a condição que caracteriza a capacidade do dispositivo de apresentar o resultado de acordo com o verdadeiro valor da medição.

A precisão do sensor é a condição que caracteriza a capacidade do dispositivo de apresentar o mesmo resultado múltiplas vezes sob as mesmas condições pré-estabelecidas. A sensibilidade do sensor ou fator de escala é a calibração da inclinação da curva, ou seja, o ajuste da curva ao longo da faixa de medição. A acurácia, a precisão e a sensibilidade são características suficientes para descrever a condição estática.

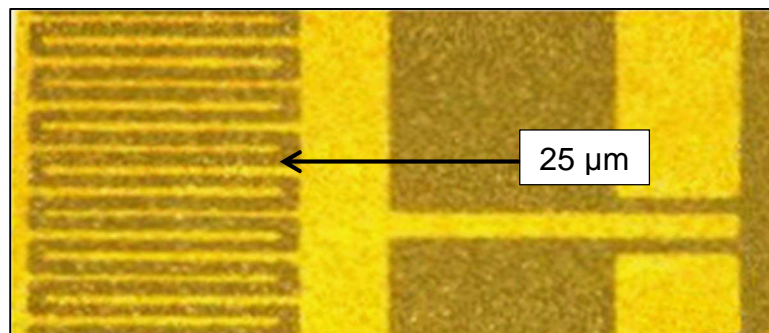
Para a definição de um bom sensor, ainda temos que analisar também a linearidade, a resolução, o erro dinâmico e o tempo de resposta. A linearidade descreve o alinhamento entre a curva de calibração e a curva padrão. A resolução é a mínima variação do sinal de entrada necessária para gerar um sinal de saída do sensor. O erro dinâmico é a diferença entre o valor indicado e o valor verdadeiro. O tempo de resposta indica com que velocidade o sistema de medição reage à variação do sinal de entrada.

1.3.3.4 Sensor discreto de estado sólido

O objeto de pesquisa foi um sensor discreto de estado sólido, de baixo custo, fabricado de papel sulfite. Basicamente, o sensor de estado sólido foi fabricado com um substrato base isolante, eletrodos interdigitados condutivos e uma camada ativa.

A figura 12 ilustra um exemplo de um microssensor com trilha menor que um fio de cabelo. A miniaturização é uma alternativa para construção de sensores discretos de estado sólido.

Figura 12: Exemplo de um microssensor com trilha do tamanho de $\frac{1}{4}$ de fio de cabelo: trilha com eletrodos de $25\ \mu\text{m}$.



Fonte: QUERSHI, 2009

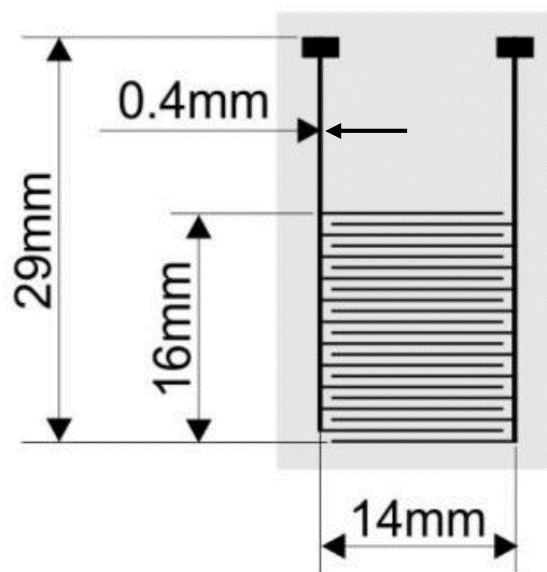
A) Trilha ou eletrodo Interdigitado (a): o sensor discreto de estado sólido atua como um capacitor, sendo a trilha, o eletrodo, e o princípio ativo, o dielétrico. Uma técnica para aumentar a superfície do sensor é a utilização de geometrias de eletrodos em formato de dedos, chamada de interdigitado. A capacitância entre os eletrodos interdigitados pode ser descrita pela equação básica de capacitância:

$$C = 2.n.\epsilon.\epsilon_0.A/d,$$

onde ϵ é a constante dielétrica do meio entre as placas; ϵ_0 é a permissividade no vácuo; A é a área dos eletrodos; d é a distância entre os dois eletrodos, n é o número de eletrodos e, finalmente, o fator 2 nesta equação representa cada eletrodo, formando dois capacitores. Assim, quando há uma mudança nas propriedades dielétricas do material entre as placas, irá ocorrer outra mudança na capacitância, que está correlacionada com reações verificadas na camada ativa.

Modelo do *e-Nose* da Embrapa: exemplo de um eletrodo com dimensões de 29 x 14mm, com 11 dedos. Veja no desenho da figura 13 os detalhes desse eletrodo interdigitado (VENANCIO et al., 2007; MANZOLI et al., 2011).

Figura 13: Modelo com as principais dimensões do eletrodo interdigitado de grafite do *e-Nose* da Embrapa

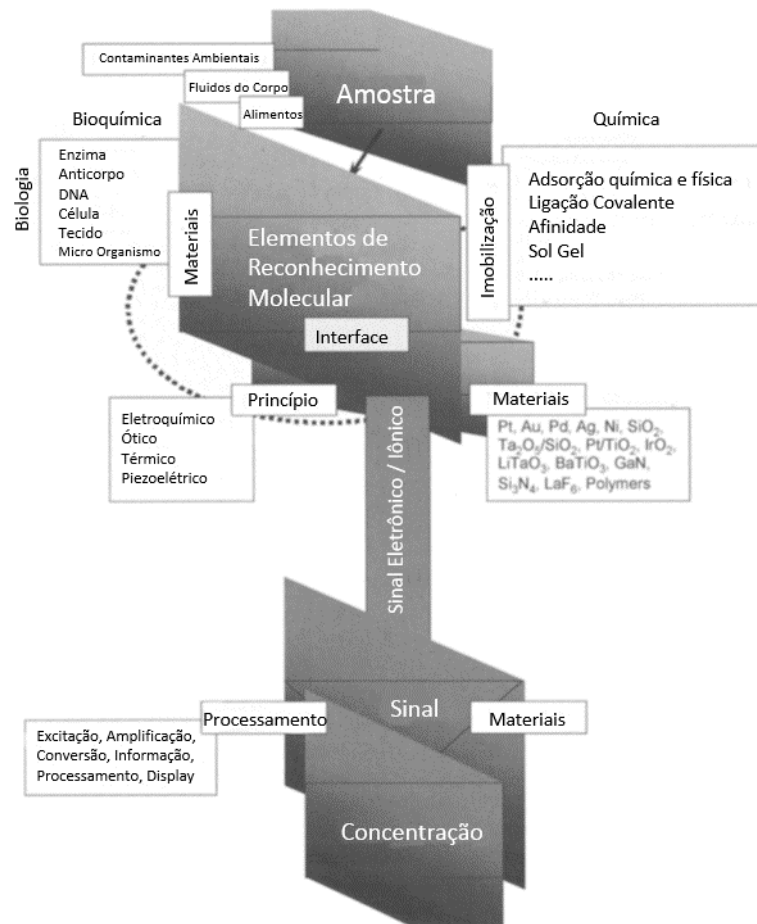


Fonte: MANZOLI et al., 2011.

B) Camada Ativa: a camada ativa normalmente é a aplicação de um filme com material específico sobre os eletrodos, para a qual o sensor terá sensibilidade e resposta, ou seja, um substrato especial com a capacidade de converter grandezas físicas em sinais elétricos. Novos materiais de camada ativa são necessários para melhorarem a mecânica e a estabilidade química do sensor a aplicações práticas, em várias condições, aprimorar o sistema de imobilização a fim de assegurar a estabilidade e permitir o controle especial de biomoléculas. Os materiais mais importantes para sensores químicos e bioquímicos incluem polímeros orgânicos, sistemas de sol-gel, condutores e outros compósitos condutores.

Veja na figura 14 exemplos de alguns materiais utilizados em sensores/biossensores (GORTON, 2005).

Figura 14: Diagrama esquemático da estrutura de elemento sensor. Em destaque, as camadas bioquimicamente ativas com enzimas, DNA, anticorpo, etc., e as camadas quimicamente ativas, como adsorção, ligação covalente, sistema sol gel etc.



Fonte: GORTON, 2005.

Os polímeros condutores são fundamentais para a construção dos sensores (MANZOLI et al., 2012). O polímero PANI na forma esmeraldina apresenta condutividade, mas deverá ser tratada com uma solução ácida, com pH inferior a 4, que converte a PANI em uma forma de sal esmeraldina, que é a forma condutiva do polímero esmeraldina. Se o polímero for tratado com uma solução de pH superior a 4, ele torna-se isolante.

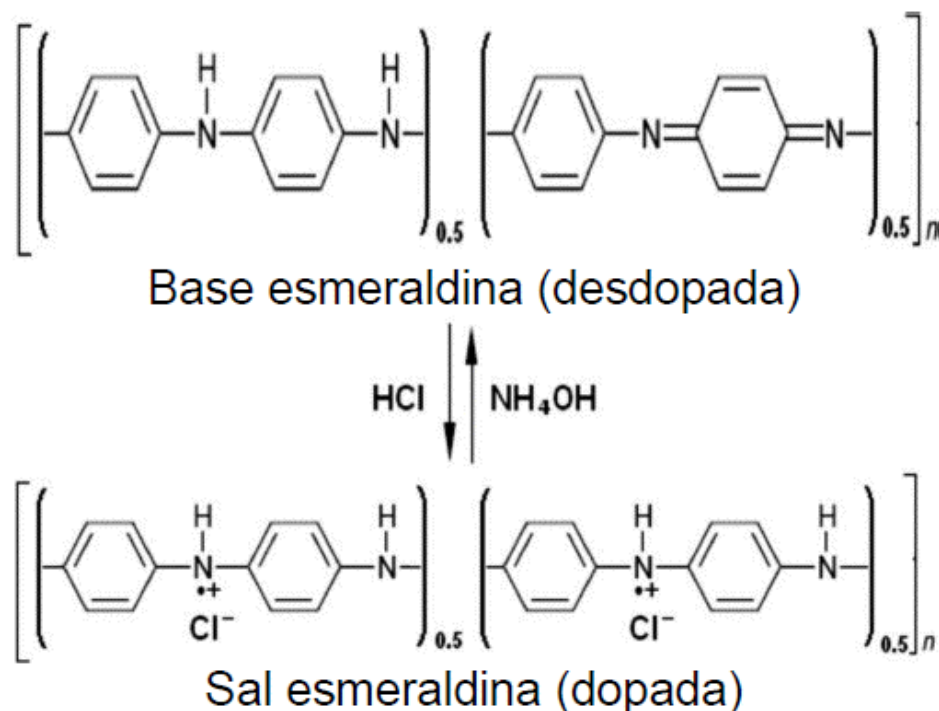
Alguns exemplos de polímeros condutores comuns: poly(acetylene), poly(pyrrole), poly(thiophene), poly(terthiophene), poly(aniline), poly(fluorine)s, poly(3-alkylthiophene), polytetraathiafulvalenes, polynaphthalenes, poly(-phenylene sulfide) e poly(-phenylenevinylene). Entre os polímeros condutores, apenas a polianilina e

polipirrol são extensamente utilizados em biossensores para a detecção de patógenos alimentares.

Polianilina (PANI): entre os polímeros orgânicos conjugados, a polianilina recebeu uma considerável atenção nos últimos anos, devido a sua alta condutividade no estado dopado (até 1 S / cm). A reação de polimerização pode ser facilmente controlada para dar altas produtividades. O monômero é barato, ambientalmente correto e tem uma estabilidade térmica e eletroquímica.

A estrutura de dopagem da PANI com HCl é ilustrada na figura 15.

Figura 15: Estrutura de dopagem da polianilina (PANI) antes e após a aplicação de 1 molar de ácido clorídrico (HCl) para converter em um polímero condutor PANI na forma esmeraldina.



Fonte: STEFFENS, 2012.

A forma de sal da esmeraldina de polianilina pode ser facilmente obtida por *doping* (HCl), que transmite boas práticas ambientais e estabilidades térmicas, reforçando simultaneamente a alta condutividade. A natureza sensível da polianilina é altamente dependente das condições de processamento, da composição da película e da morfologia. A polianilina é frequentemente usada como substrato para imobilização de biomoléculas e tem se mostrado particularmente útil ao desenvolvimento de sensores/biossensores. No entanto, a intratabilidade da polianilina tem limitado a sua utilização em sensores comerciais, especialmente em sua forma condutora pura. A dispersão é uma das maneiras interessantes para melhorarem a processabilidade da polianilina.

C) Princípio do funcionamento da Camada Ativa: a ligação de partículas a uma superfície é chamada de adsorção. A substância adsorvida é o adsorvato, e o material sobre o qual ocorre a adsorção é o adsorvente ou substrato. O processo inverso da adsorção é a dessorção.

Quando uma superfície lisa é ampliada milhões de vezes (escala nano), entende-se que essa superfície não é lisa, e sim uma superfície similar a de uma bandeja de laranjas. Uma molécula de gás que colide com a superfície pode ser concebida como uma bola de pingue-pongue que pula aleatoriamente sobre as laranjas. A molécula perde energia ao quicar sobre a superfície, mas possivelmente escapa antes da perda de energia cinética provocar a sua captura. Em condições normais, uma superfície exposta a um gás é continuamente bombardeada por moléculas, e a superfície sólida, recém-preparada, fica rapidamente recoberta pelas moléculas do gás.

As moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida. Na adsorção física (também chamada de fisissorção), há uma interação de *Van der Waals* (interação de dispersão ou interação dipolo-dipolo, por exemplo) entre o adsorvato e o adsorvente. As interações de *Van der Waals* são de longo alcance; porém, fracas; e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Na adsorção química (também chamada de quimissorção), as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia de adsorção química é muito maior do que a da adsorção física, e os valores representativos estão na faixa de 200 kJ/mol. Muitos metais são adequados para adsorver gases, e a intensidade da adsorção diminui, em geral, na ordem da sequência O₂ (oxigênio), C₂H₂ (acetileno), C₂H₄ (etileno), CO (monóxido de carbono), H₂ (hidrogênio), CO₂ (gás carbônico), N₂ (nitrogênio) conforme referenciado no quadro 1. Algumas dessas moléculas adsorvem-se dissociativamente (por exemplo, o H₂). Os elementos como o ferro, o vanádio e o cromo exibem muita atividade diante dos gases mencionados, mas o manganês e o cobre não adsorvem o N₂ e o CO₂. Os metais à esquerda da tabela periódica (por exemplo, magnésio e lítio) só adsorvem os gases mais ativos (com os quais, na realidade, reagem) como é o caso do O₂ (ATKINS; PAULA, 2002).

Quadro 1: Quadro de capacidade de adsorção química de gases em função dos elementos químicos.

TABELA	Capacidade de adsorção química						
	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
Ti, Cr, Mo, Fe	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
Pd, Pt	+	+	+	+	+	-	--
Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
Mg, Ag, Zn, Pb	+	-	-	-	-	-	-

+ , Adsorção química forte; ±, adsorção química; -, não há adsorção química. Veja G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, Oxford University Press (1986) para mais informações.

Fonte: ATKINS; PAULA, 2002.

2 PLANEJAMENTO / METODOLOGIA

O planejamento de P&D do sensor conta com mais de 100 atividades diretas e indiretas. Para facilitar a visualização do planejamento global desta pesquisa, foi utilizado o software *MindMap* para apresentar o mapa mental da estrutura de P&D (Figura 16) e direcionar os experimentos. O mapa mental constitui-se em uma ferramenta simples para visualização do projeto.

Neste capítulo, serão apresentados os detalhes da pesquisa do bloco 1 - desenvolvimento do sensor e também do bloco 2 - caracterização do sinal. O bloco 3, que é parte experimental, será abordado no próximo capítulo.

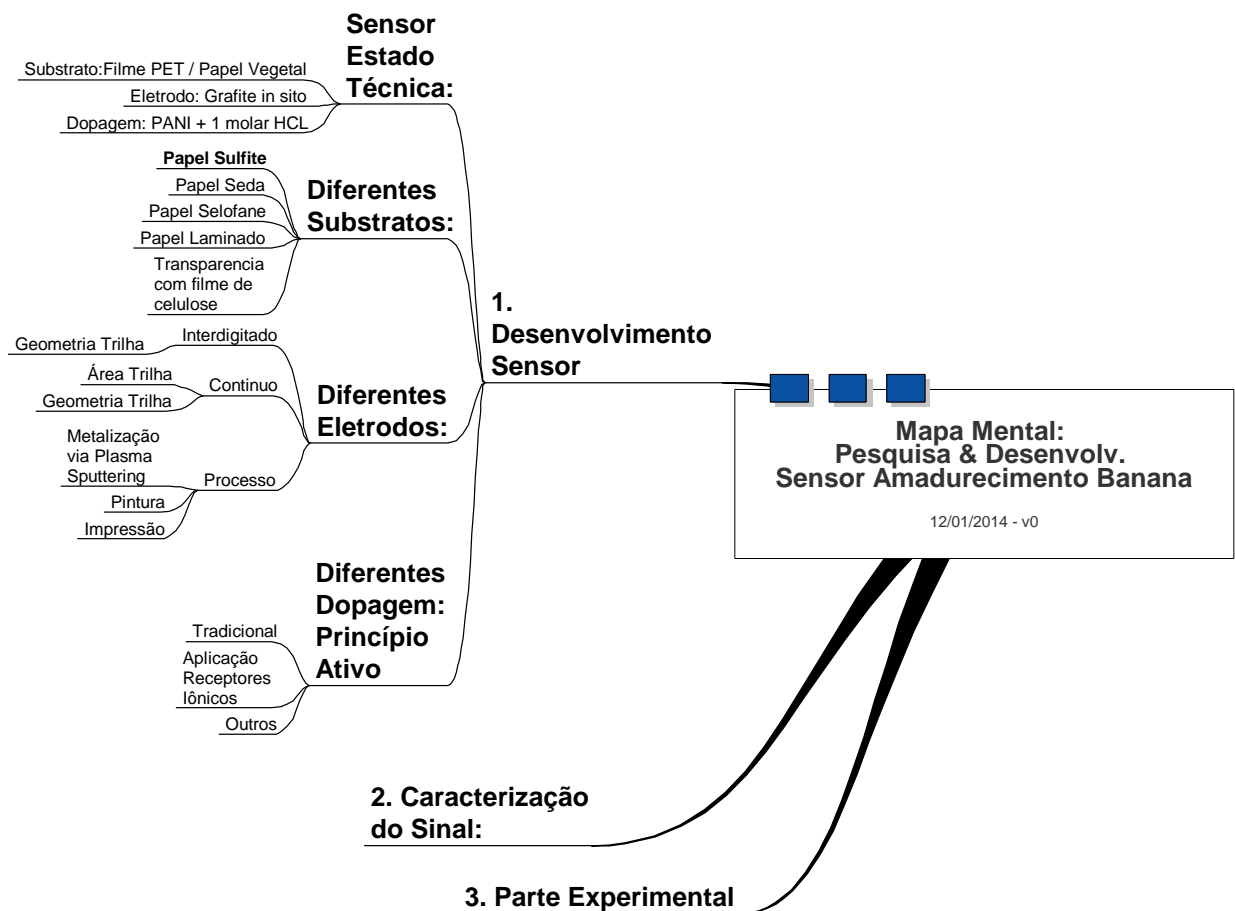
Não foi possível utilizar o método cartesiano de planejamento do projeto com uma estrutura de atividades previamente definidas de todas as etapas do projeto. O trabalho de planejamento foi feito em blocos, e a evolução das atividades deu-se em função das lições aprendidas durante a execução dos experimentos.

A metodologia hipotético-dedutiva direcionou essa estratégia de planejamento, ou seja, os experimentos foram ajustados de acordo com a evolução da pesquisa. Um exemplo foi a interferência eletromagnética ocorrida durante a leitura de resistividade, verificando-se a interferência de sinal (ruído) durante o processo manual de abertura e fechamento das válvulas para a liberação dos gases. Observou-se que as variações de resistividade medidas durante o experimento não ocorreram por causa da ação dos odores da banana, mas sim pela interferência eletromagnética do operador durante a manipulação das válvulas. Para resolver esse impasse, evitou-se a manipulação humana durante a medição do sinal de resistividade, testando-se, como alternativa, a medição via capacitância.

Outro ponto importante da metodologia foi de executar os experimentos em blocos para podermos acompanhar a evolução da pesquisa. Começamos com a avaliação de substratos, seguimos para a avaliação das geometrias de trilhas e finalmente avaliamos os princípios ativos, que chamamos de eletrólito. O sistema de medição evoluiu-se em função das necessidades dos experimentos.

A parte experimental foi importante para a criação e consolidação da massa crítica. Sem essa massa crítica, não seria possível evoluir na pesquisa do sensor. Na fase de pesquisa bibliográfica, conseguimos coletar informações de diversos fenômenos. Contudo, para o ajuste fino, foi necessária a parte experimental para comprovar o fenômeno e a intensidade. Foi possível a reprodução de apenas alguns fenômenos em laboratórios, devido à falta de conhecimento e/ou recursos. Essa fase experimental descrita na figura 16 foi importante para delinear os pesos e medidas da evolução da pesquisa.

Figura 16: Mapa Mental para facilitar a visualização e conexão das atividades diretas e indiretas da pesquisa, que foi dividida em: nível 1 - desenvolvimento do sensor, caracterização do sinal e a parte experimental; nível 2 - para desenvolvimento sensor – sensor estado técnica, diferentes substratos, diferentes eletrodos, diferentes dopagens; nível 3 - para diferentes substratos – papel sulfite, papel seda, papel celofane etc.



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.1 DESENVOLVIMENTO DO SENSOR

O desenvolvimento do sensor foi feito em etapas. A primeira consistiu em entender o estado da técnica atual dos sensores de estado sólido. Essa etapa foi chamada de estado da técnica, ou seja, a primeira referência para o início do desenvolvimento. A segunda etapa foi fazer algumas investigações em diferentes tipos de papel celulose para avaliar o comportamento dessa matéria-prima. A terceira foi o desenvolvimento de diferentes geometrias da trilha interdigitada. E, finalmente, a última foi o desenvolvimento da dopagem do sensor.

Seguem abaixo os detalhes dessa pesquisa.

2.1.1 Estado da Técnica

Os eletrodos interdigitados à base de foram produzidos pelo uso da técnica de formação de trilhas (TFT), como descrito por Steffens et al. (2009). O processo consiste em projetar uma máscara com o uso de um *software* convencional (*PaintBrush*, Microsoft) e a posterior impressão da imagem negativa da máscara no substrato do sensor de estado sólido, utilizando-se de uma impressora a *laser jet* convencional (Nashua XF – 20), de uma solução aquosa de grafite e gotejada sobre o eletrodo, recobrando a superfície exposta, e o *toner*. Finalmente, o eletrodo foi obtido por ultrassonificação com acetona para a remoção do *toner* da superfície. Filmes finos de polímeros condutores foram depositados nos eletrodos interdigitados pela técnica de polimerização *in-situ*, que consiste em: solução 1: 66ml HCl (1 Mol) + 198ml Anilina; solução 2: 33ml HCl (1 Mol) + 0,498 gr. persulfato de amônia. Colocar cada solução em 1 elemayer submerso em gelo até atingir de 0 a 1°C. Submergir o sensor com a solução 1 e depois a solução 2 durante 100 minutos, mantendo-se a temperatura entre 0-1°C. Lavar o sensor com uma solução de 1 Mol de HCl (TIGGEMANN et al., 2013).

2.1.2 Substrato

O motivo da pesquisa foi a construção de um sensor de detecção de odor em um substrato à base de papel sulfite, por apresentar simplicidade, baixo custo e de ser biodegradável / descartável. Esse foi o propósito para o início da pesquisa.

No mercado, existem infindades de marcas de papel sulfite. A escolha foi aleatória. Optou-se pelo papel sulfite A4 Chamex modelo Office com gramatura de 75g/m² à base de pasta de eucalipto. Foi testado também o A4 EcoQuality com gramatura de 75g/m² à base de pasta de bagaço de cana conforme ilustra a figura 17.

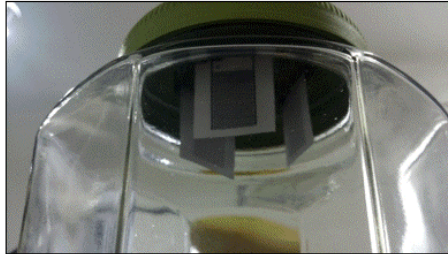
Figura 17: Papel sulfite Chamex, fabricado com pasta de eucalipto e papel sulfite EcoQuality, fabricado com pasta de bagaço de cana.



Fonte: Acervo do Autor.

Foram também avaliados outros tipos de papeis à base de celulose, como: papel de seda, papel celofane, papel laminado, transparência com filme de celulose. O método de avaliação foi um teste de 60 minutos sob a presença de uma banana madura (escala 5 de *Von Loesecke*), utilizando uma câmara de 2,4 litros (figura 18), e a análise do decaimento da resistência via multímetro UNI-T modelo UT50-II Séries na escala de resistência de 200M Ω . Nessa etapa da investigação, utilizou-se, como base, somente uma tira de papel com dimensões de 12 x 28,5mm. Os melhores resultados foram obtidos com papel sulfite. Para o papel celofane, papel laminado e transparência com filme de celulose não tivemos resposta. Para o papel de seda, conseguimos um resultado intermediário. Com esses resultados preliminares, será utilizado o papel sulfite padrão para a continuidade dos experimentos na câmara do nariz eletrônico portátil, ilustrado na figura 18.

Figura 18: Câmara de 2,4 litros do nariz eletrônico portátil com terminais de contato de pressão, com capacidade de montagem de até três sensores.



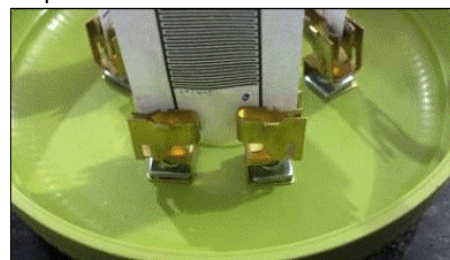
Câmara de 2,4 litros para armazenamento da fruta



Terminais de contato na tampa para leitura de sinal



Capacidade de montagem de até 3 sensores simultâneos



Detalhe do Contato sob pressão para fixação do sensor

Fonte: Acervo do autor.

2.1.3 Trilha Interdigitada

A premissa à construção de um sensor de estado sólido para o monitoramento de odor foi basicamente um substrato de papel sulfite, uma trilha condutora (eletrodo) no formato interdigitado e a dopagem com uma camada ativa. Desenvolveu-se uma forma alternativa do processo de fabricação dos eletrodos interdigitados via Plasma *Sputtering*. Esse processo foi um contratipo das trilhas de grafite produzidas com o auxílio da técnica de formação de trilhas (TFT) conforme detalhado no tópico 2.1.1.

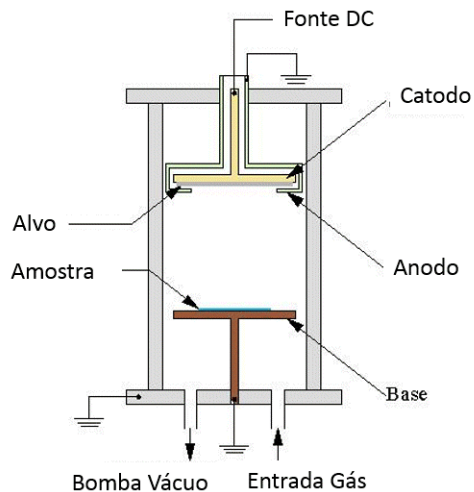
2.1.3.1 Desenvolvimento da trilha no processo Plasma *Sputtering*

A primeira ideia da pesquisa foi encontrar processos alternativos similares ao estado da técnica para a fabricação dos eletrodos interdigitados. Tínhamos disponível um equipamento de Plasma *Sputtering*. A proposta inicial era adaptar o equipamento para a fabricação das trilhas interdigitadas. O equipamento de Plasma *Sputtering* é fabricado pela Edwards com Câmara de 2,5 litros conforme figura 19.

Figura 19: Foto e Modelo simplificado do cabeçote Plasma *Sputtering*. O fenômeno de plasma é a coloração roxa dentro da câmara do *Sputtering*.



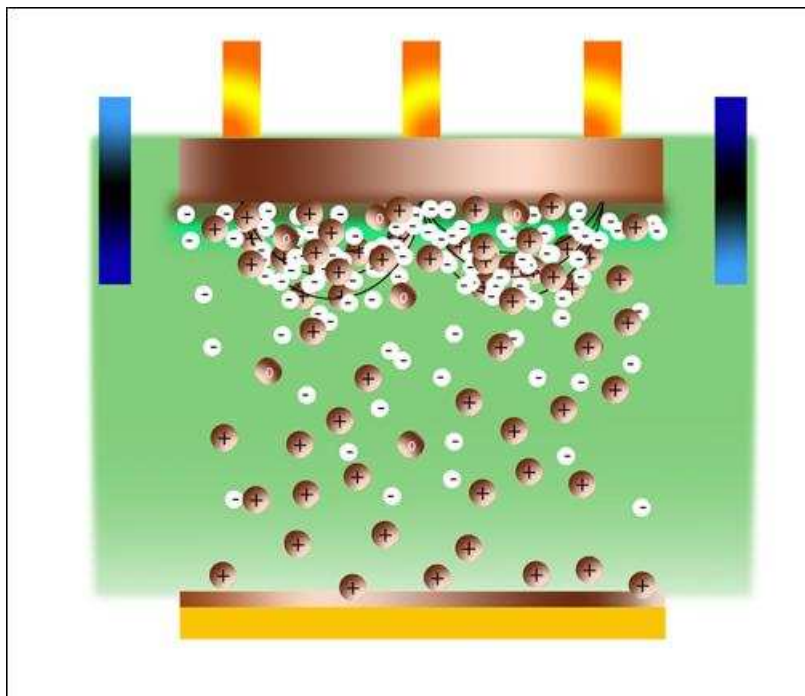
SPUTTERING



Fonte: Acervo do autor.

A técnica de *Sputtering* é um método de deposição de filmes baseada na erosão de um material pelo ataque de espécies do Plasma. Na figura 20. podemos visualizar o princípio de funcionamento.

Figura 20: Modelo simplificado do fenômeno de funcionamento do Plasma *Sputtering*. Na parte superior, a erosão de um material pelo ataque de espécies do Plasma e na parte inferior (base), o filme, depositado no substrato do sensor.

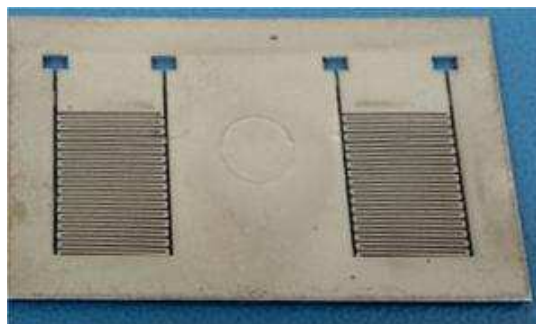


Fonte: BERKELEY LAB SCIENTISTS, 2015.

- A primeira etapa do desenvolvimento constituiu-se na deposição de um filme fino de ouro sobre o substrato do sensor liso. Conseguimos depositar uma camada uniforme de filme, e, com esse resultado preliminar positivo, prosseguiu-se com o estudo.

- A segunda etapa foi construir uma máscara com a gravura de um eletrodo com 16 dentes. Utilizou-se uma chapa de aço inox de 2,0mm de espessura. O processo de usinagem adotado foi erosão a fio, em função da espessura da trilha de 0,33mm (espaçamento), conforme ilustra a figura 21.

Figura 21: Máscara fabricada em aço inox de espessura 2,0mm com trilha interdigitada erodida (corroída) com 16 dentes com figura invertida.



Fonte: Acervo do autor.

- A terceira etapa do desenvolvimento foi a definição dos parâmetros do Plasma *Sputtering*. A melhor opção foi 80W de potência, com distância de 50mm entre os eletrodos do Plasma. Foram testados diferentes tempos de exposição, utilizando-se quatro máscaras simultâneas de dez até 60 minutos. Aos dez minutos, notou-se o início da formação da trilha, e com 60, uma trilha bem evidenciada. A base adotada para os trabalhos foi de 30 a 45. Para os demais parâmetros, veja o quadro 2.

Quadro 2: Condições de regulagem do equipamento de Plasma *Sputtering*.

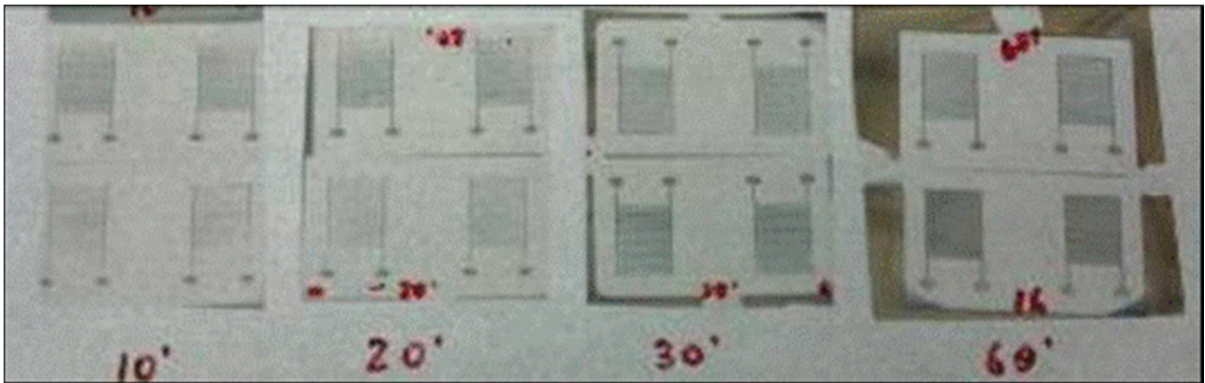
Condição:	Plasma <i>Sputtering</i> Edward:
Potência:	80W eletrodo superior.
Tensão / Frequência:	600V / 60Hz.
Tempo:	10 – 60 minutos.
Pressão Fundo:	0,13x10 ⁻³ Bar.
Pressão Diferencial:	N/A.
<i>Target</i> :	Lâmina de uro 0,5mm
Gás precursor:	Atmosférico
Distância entre Eletrodos:	50mm

Fonte: Elaborada pelo autor.

A quarta etapa do desenvolvimento foi a validação do eletrodo. O primeiro critério de falha foi a resistividade maior de 40MΩ entre os terminais da grade (eletrodo) em

circuito aberto e uma resistividade menor de $1M\Omega$ em aproximadamente 25mm do comprimento da trilha. Quanto à resistividade em circuito aberto, todas as 12 amostras testadas foram aprovadas. No tocante à resistividade da trilha, a grade produzida via Plasma em ouro foi superior à grade produzida em grafite com alguns ohms, em função da condutividade superior do ouro, comparado com a do grafite. A camada do eletrodo via técnica de Plasma *Sputtering* foi uma função do tempo de exposição/aplicação. Na figura 22, é apresentada a evolução da impressão do eletrodo em função do tempo de exposição. Essa técnica também é conhecida como metalização.

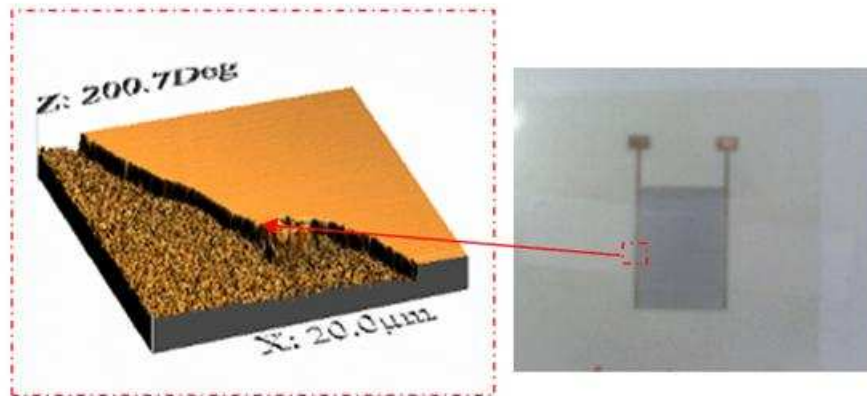
Figura 22: Impressão da trilha interdigitada via processo de Plasma *Sputtering*: tratamento de 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos e 60 minutos de exposição respectivamente.



Fonte: Acervo do autor.

- A quinta etapa do desenvolvimento foi a caracterização da trilha, utilizando-se da técnica de AFM (*Atomic Force Microscopy*) para avaliar a formação da trilha do eletrodo. Graças a essa técnica, foi possível medir a espessura da camada do eletrodo, que ficou na ordem de 600nm conforme ilustrado na figura 23. (Essa camada está diretamente ligada ao tempo de exposição do Plasma *Sputtering* e também à geometria de interface) Tanto a interface como a superfície de deposição do eletrodo via Plasma *Sputtering* mostraram uma boa formação, isto é, uma rampa bem definida no degrau entre o PET e o eletrodo, que apresentou uma superfície uniforme e lisa conforme mostra a figura abaixo na cor amarela. A superfície na cor marrom é a superfície do filme original.

Figura 23: Medido a espessura do filme do eletrodo via Técnica AFM. Z: 200,7 Deg representa 600nm de espessura de camada do eletrodo.



Fonte: Acervo do autor.

Nesta mesma fase, desenvolveu-se um método simples de avaliação da qualidade de adesão da deposição do filme fino de ouro ao substrato. Utilizou-se uma Fita Adesiva Mágica 810 da marca Scotch para avaliar a retenção do eletrodo, em função da força de contato da fita adesiva. Basta pressionar a fita sobre os eletrodos e remover. Quando a adesão estiver em ordem, não haverá a presença de parte da trilha colada na fita adesiva. Esse procedimento já é usual na área de tintas conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 11003, 2009.

- A sexta etapa do desenvolvimento foi avaliar o desempenho funcional da trilha produzida via Plasma *Sputtering*. Para tal, utilizou-se o mesmo processo de dopagem do sensor desenvolvido para o *e-Nose* da Embrapa, a polimerização *in-situ*, pelo processo de *self-assembly* PANI/HCl 1,0 molar. Os testes comparativos entre os eletrodos de grafite padrão e de ouro via Plasma *Sputtering* apresentaram resultados similares no tocante à resposta do *e-Nose*.

Obtiveram-se bons resultados para a formação dos eletrodos via técnica de Plasma *Sputtering* com a utilização de uma máscara com gravura do eletrodo interdigitado. Contudo, mesmo com um equipamento disponível, considerou-se que o procedimento era complexo. Descartou-se, então o Plasma, e pesquisaram-se alternativas para a construção do eletrodo interdigitado.

2.1.3.2 Desenvolvimento da trilha interdigitada, utilizando-se das fibras de celulose do papel sulfite

É normal, em toda pesquisa, descartarem-se algumas alternativas tecnológicas. Após de toda a ideia criativa, vem uma boa pergunta: é possível eliminar o eletrodo condutor interdigitado do sensor de estado sólido para o monitoramento de odor? Temos que quebrar alguns paradigmas para podermos visualizar soluções nesta linha de pensamento.

O papel sulfite é um composto biológico à base de celulose, que apresenta uma boa característica de impregnação, ou seja, fibras capazes de absorver uma solução. A ideia foi substituir os eletrodos convencionais dos sensores interdigitados, dopando-se as fibras de celulose do papel sulfite com receptores iônicos como: Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$), Iodeto de Potássio (KI), Hidróxido de Sódio (NaOH) entre outros, visando à adsorção superficial dos gases e, por consequência, a condutividade elétrica superficial. Essa configuração de substituir os eletrodos condutores interdigitados com fibra de celulose dopada com receptores iônicos será uma originalidade desta pesquisa.

O primeiro desafio foi desenvolver uma nova geometria de uma máscara para delimitar o ataque químico. Essa máscara também deverá ter a função de isolar eletricamente a região não ativa, ou seja, a trilha do sensor discreto de estado sólido passa de eletrodo condutor para somente uma trilha de máscara delimitadora.

A proposta do desenvolvimento desse novo sensor foi fazer um ataque químico na superfície do papel sulfite e torná-la condutiva após a interação com os gases via adsorção, ou seja, utilizar o papel sulfite para substituir o eletrodo de grafite. Nesse caso, a máscara deverá ser invertida conforme mostrado na figura 24.

Figura 24: Lado esquerdo – Figura de um sensor interdigitado convencional e lado direito – Novo sensor em desenvolvimento com as fibras de celulose dopado na região branca.

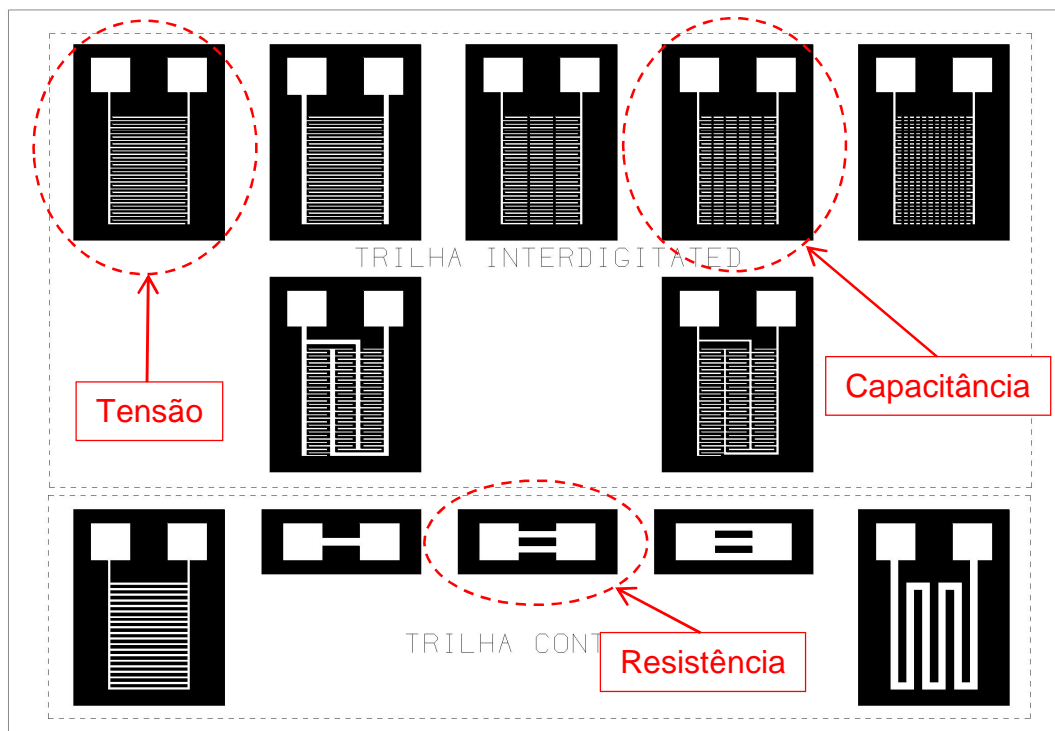


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 25, os terminais e as trilhas estão sem a pintura para ser possível fazer o ataque químico nas fibras de celulose. Dois tipos de grades foram testados: um tipo interdigitado e outro tipo contínuo, para avaliar o desempenho desses dois formatos.

Nota: A trilha Interdigitada é uma geometria de trilha que não contém ligação física entre os dois terminais do conector (circuito aberto). A trilha contínua tem uma continuidade entre os dois terminais do conector (circuito fechado).

Figura 25: Modelo de trilha Interdigitada e modelo de trilha contínua, que foram utilizados para serem testados no nariz eletrônico portátil. Em destaque, geometrias apropriadas para caracterização do sinal via nariz eletrônico portátil.

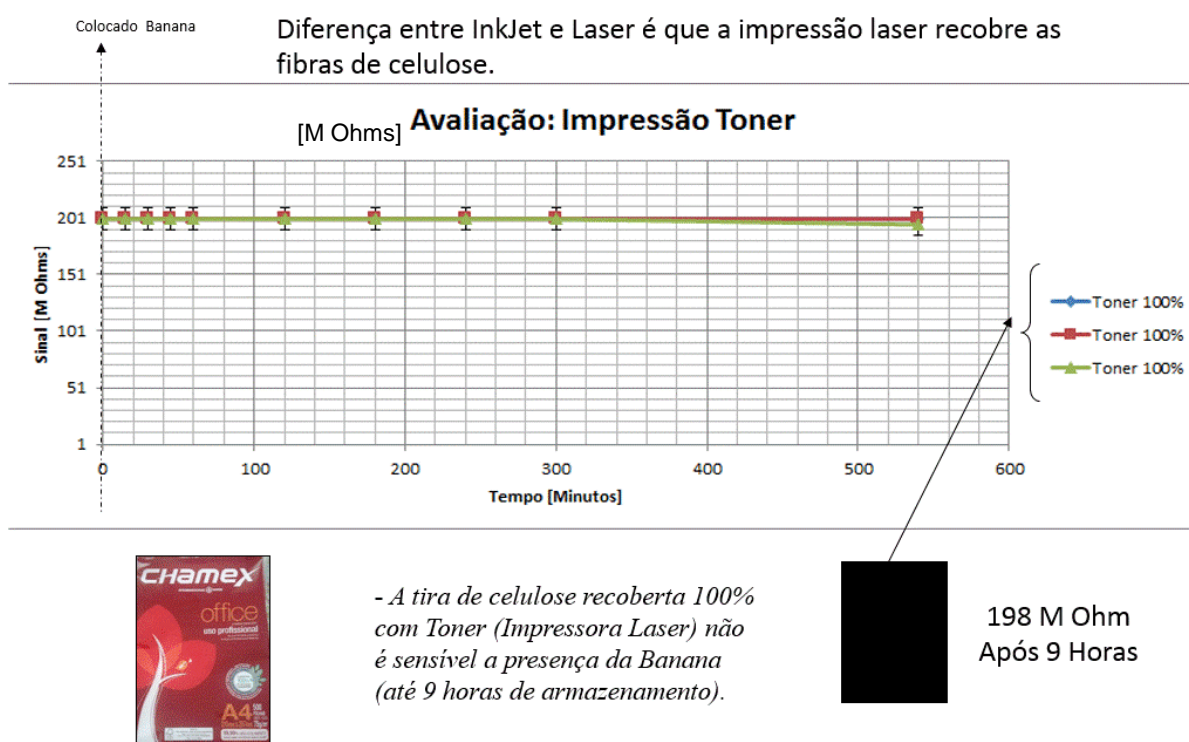


Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram testadas todas as geometrias das trilhas acima. O que se pode destacar é que, dependendo do tipo de caracterização do sinal, temos uma geometria de trilha mais recomendada. Por exemplo, para medição de diferença de potencial, a recomendação foi utilizar uma trilha interdigitada padrão; para medição de capacitância, uma trilha interdigitada segmentada; e para medição de resistividade, uma trilha contínua. Para facilitar a visualização, essas geometrias de trilhas foram destacadas na figura acima.

Para avaliar o material isolante a ser utilizado para a confecção do sensor, testamos a impressora *laser* com *toner* preto. A proposta foi imprimir uma região 100% recoberta e colocar no *e-Nose* para avaliar a resposta do sinal. O sensor de papel sulfite recoberto com impressão a *laser* não apresentou resposta ao sinal elétrico em um teste de 9 horas de monitoramento conforme dados da figura 26.

Figura 26: Sem variação de resistência elétrica com a presença da fruta em função da impressão *laser* com *toner* preto.

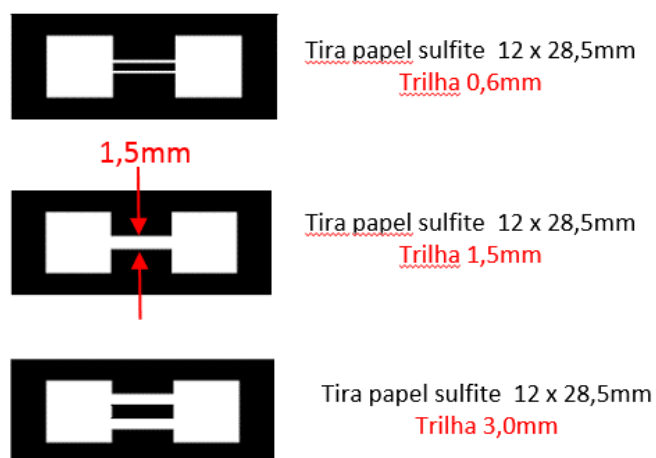


Fonte: Elaborada pelo autor.

A impressão *laser* sobre o papel sulfite isolou a sensibilidade ao sinal. O *toner* preto atuou como um isolante, recobrindo as fibras de celulose com uma resina de material termoplástico. A impressora *laser* funciona com alta temperatura, fazendo com que a tinta termoplástica seja “queimada”, de modo que haja uma “fusão” entre as partículas de tinta e a superfície do papel sulfite. Essa característica de isolante vai ser importante para limitar a área de aplicação da camada ativa.

Conseguiu-se a variação de sinal com sulfite branco somente delimitando a superfície de exposição via impressão a *laser*. A trilha que variou entre 0,6 mm de largura até 3,0mm é ilustrada na figura 27. Com o aumento da largura da trilha, conseguiu-se melhorar a sensibilidade do sinal. Nesse experimento, a melhor opção foi de 3,0mm para resposta à resistividade.

Figura 27: Comparativo da largura da trilha contínua: $2 \times 0,3\text{mm} = 0,6\text{mm}$; $1,5\text{mm}$ e $2 \times 1,5\text{mm} = 3,0\text{mm}$. Outra particularidade foi o isolamento da parte traseira do sensor, também com impressão *laser*.



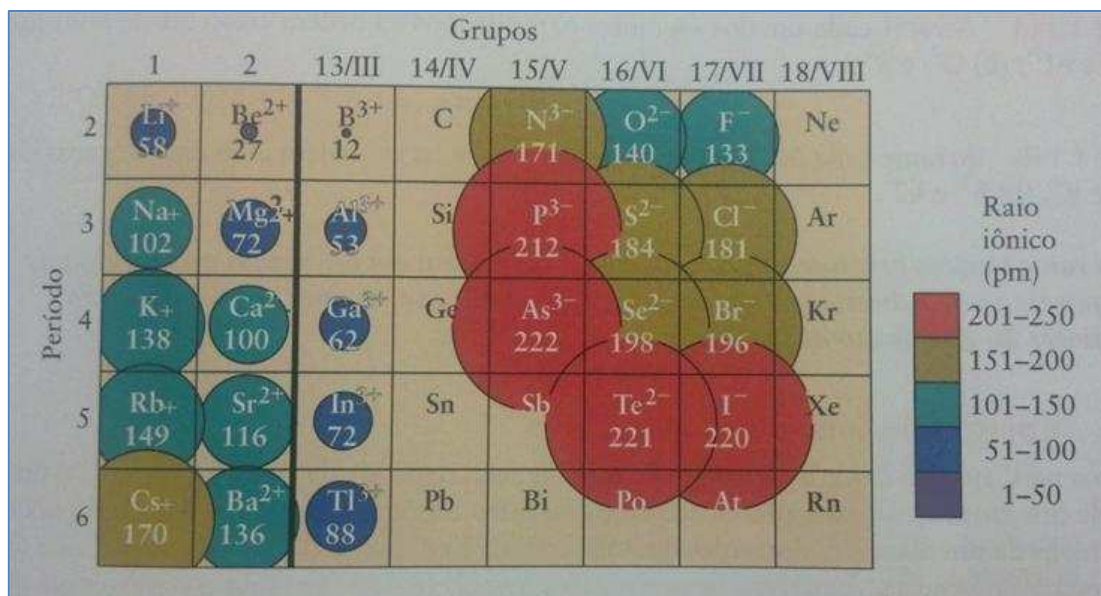
Fonte: Elaborada pelo autor.

2.1.4 Princípio Ativo (Eletrólito)

A principal função do princípio ativo foi proporcionar a adsorção química na superfície do papel sulfite com a presença dos gases exalados no processo de amadurecimento da banana. A proposta foi usar a superfície rugosa da fibra de celulose e impregná-la com a camada ativa, para gerar uma adsorção iônica superficial dos gases, criando-se uma nuvem eletrônica que seja capaz de conduzir os elétrons.

Algumas soluções iônicas serão utilizadas para avaliar esta teoria. A figura 28 ilustra o raio iônico em função do elemento químico.

Figura 28: Figura ilustrativa dos raios iônicos em função dos elementos químicos.



Fonte: ATKINS; JONES, 2005.

Os eletrólitos iônicos prontos e disponíveis no mercado serão investigados com o objetivo de avaliar o comportamento do sensor. O estudo foi avaliar a capacidade de adsorção química de gases em função de elementos químicos dos eletrólitos ácidos e alcalinos.

2.1.4.1 Lista dos eletrólitos da camada ativa testadas

Legenda:	Princípio Ativo:
. NO-1	Ácido sulfanílico + Ácido Acético.
. NO-2	Alfa Naftilmina + Ácido clorídrico.
. CI	O-toluidina + Ácido clorídrico.
. PH	Azul Bromotimol + Hidróxido Sódio.
. O-1	Sulfato Manganoso.
. O-2	Hidróxido Sódio + Iodeto de potássio.
. O-3	Ácido sulfúrico.
. GH-1	EDTA + Cloreto Magnésio + Cloreto Amônio + Hidróxido de Amônio.

Para avaliar o desempenho do eletrólito no sensor, foi feito um teste com gás butano (C₄H₁₀) em vez de banana. A ideia foi avaliar uma resposta rápida do sensor, usando-se como base a resposta à capacitância.

O elemento sensor sem dopagem não apresenta resposta à capacitância conforme mostra a figura 29. Foi necessário dopar o elemento sensor de papel sulfite para a obtenção dessa resposta. Os resultados interessantes alcançados com os eletrólitos foram: O-2 “Hidróxido Sódio + Iodeto de potássio”, O-3 “Ácido sulfúrico” e GH-1 “EDTA + Cloreto Magnésio + Cloreto de Amônio + Hidróxido Amônio”.

Abaixo, o gráfico de resposta à capacitância.

Figura 29: Gráfico comparativo da resposta de capacitância ao gás butano dopado com diversos eletrólitos (princípio ativo). Em destaque, três soluções, O-2, O-3 e GH-1.

O Elemento sensor sem dopagem não apresenta resposta à capacitância com Butano.

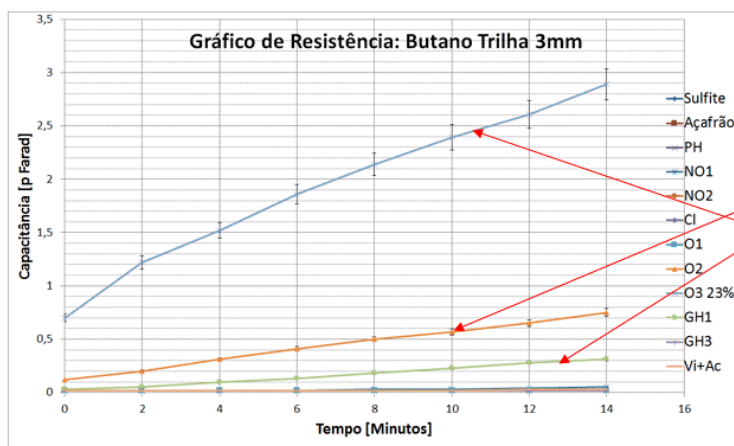
Foi necessário dopar o elemento sensor de papel sulfite para conseguirmos resposta à capacitância.

Formula: C₄H₁₀

Density: 2.48 kg/m³

IUPAC ID: Butane

Classification: Alkane
Nonpolar

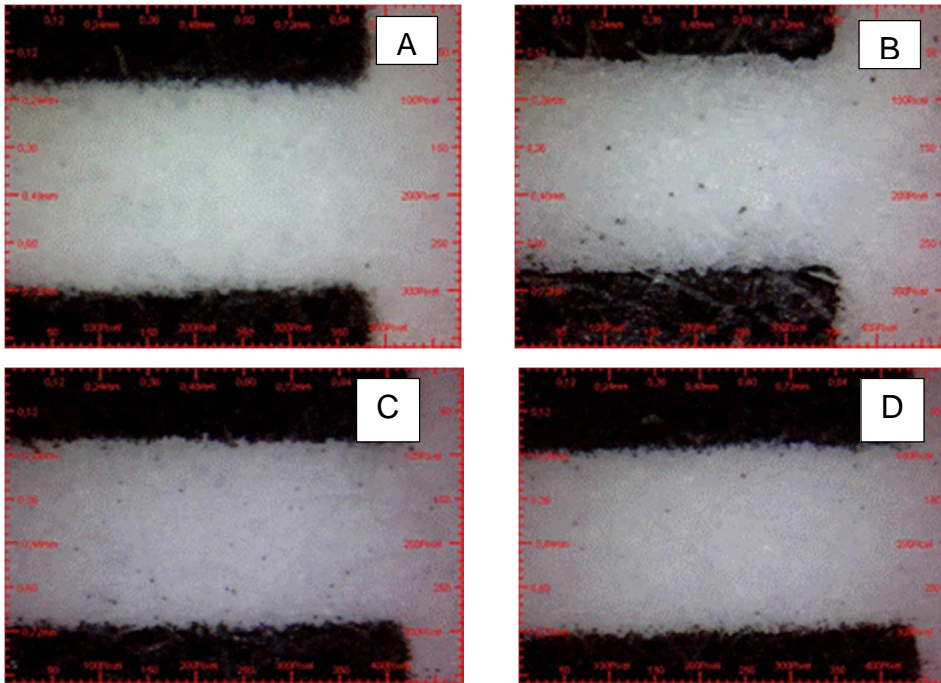


Legenda: **Princípio Ativo:**
 . NO-1 Acido sulfanílico + acido Acético
 . NO-2 Alfa Naftilmina + acido clorídrico
 . Cl O-toluidina + acido clorídrico
 . PH Azul Bromotimol + hidróxido Sódio
 . O-1 Sulfato Manganoso
 . O-2 Hidróxido Sódio + Iodeto de potássio
 . O-3 Acido sulfúrico
 . GH-1 EDTA + Cloreto Magnésio + Cloreto Amônio + Hidróxido Amônio
 . GH-3 EDTA
 . Sulfite Sem nenhum tratamento
 . Açafração Pigmento açafração diluído em álcool
 . Vi + Ac Pigmento açafração diluído em Vinagre

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a avaliação visual, superficial do sensor de estado sólido dopado com a camada ativa, utilizou-se um microscópio digital USB, ampliação 100X, acoplado ao *notebook* com plataforma Windows. A diferença mais significativa na análise superficial foi entre a figura 30A (sem tratamento) e a figura 30B, dopado com iodeto de potássio, que apresentou mais fibra de celulose aparente.

Figura 30: Foto ampliada do sensor 100X para avaliar a superfície: (A) sulfite sem tratamento, (B) tratado com O-2, (C) tratado com O-3 e (D) tratado com GH-1 respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.1.4.2 Oportunidade de Melhoria

Avaliou-se a oportunidade de melhoria na aplicação da camada ativa. A primeira foi ajustar a concentração do princípio ativo, e a segunda, a adição de pigmento na solução ativa transparente, pois não foi possível avaliar visualmente a qualidade da aplicação do princípio ativo. Veja abaixo as iniciativas nesta frente.

Nos produtos comerciais adquiridos de soluções iônicas não foi possível ajustar a concentração. Nesses casos, a proposta foi formular soluções com concentrações e avaliar a efetividade da camada ativa.

A seguir, alguns exemplos de algumas soluções iônicas para estudar diferente concentração, visando a um melhor desempenho com o sensor no estado sólido para detecção de odor:

KI = Iodeto de Potássio (Solução O-2)

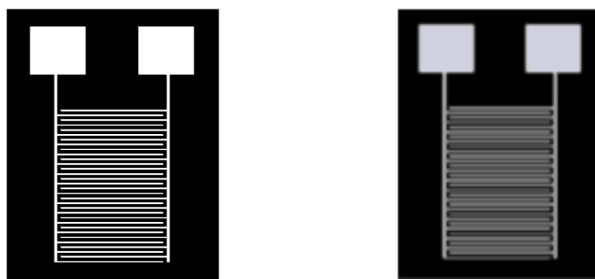
HCl = Ácido Clorídrico

H₂SO₄ = Ácido Sulfúrico (Solução O-3)

MgCl₂ = Cloreto de Magnésio (Solução GH-1)

Outra oportunidade de aperfeiçoamento levou em conta o fato de que as soluções iônicas utilizadas são transparentes e difíceis de serem visualizadas/e ou controladas quanto à qualidade da aplicação. Para resolver esse problema, a ideia foi tingir a solução iônica com um corante aquoso. A figura 31 exemplifica um sensor com aplicação de uma solução iônica transparente, e outra com a mesma solução iônica, tingida com um pigmento preto do jato de tinta preta da *InkJet*.

Figura 31: Lado esquerdo: sensor com aplicação de camada ativa transparente e lado direito: sensor com aplicação da mesma camada ativa com pigmentação preta. A pigmentação facilita a visualização da aplicação da camada ativa para um futuro controle de qualidade.



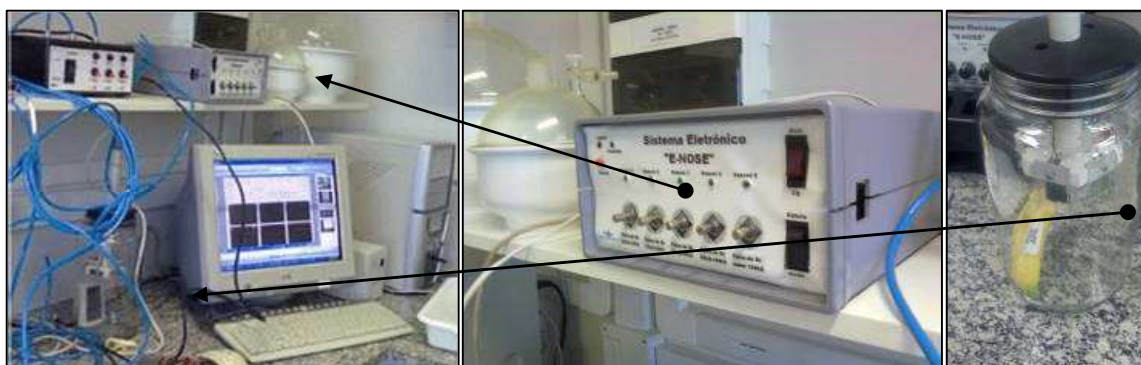
Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO SINAL

O equipamento *e-Nose*, desenvolvido pela Empresa Instrumentação, é um equipamento amperométrico, customizado (medição da corrente elétrica, que flui quando um potencial é aplicado entre dois eletrodos), com um reservatório em vidro de aproximadamente três litros, com possibilidade de acoplar até seis sensores a serem fixados manualmente através de um parafuso central, um coletor de dados com cinco canais independentes, um computador para o registro dos dados e um *software* para o gerenciamento do sistema. É um sistema fácil de operar e que também possui um algoritmo especial para ajustar automaticamente a linha de base, ou seja, um *offset*, que define a tensão inicial, utilizando-se o controle de corrente aplicada por canal, podendo serem colocados diferentes sensores, que o sistema ajusta automaticamente a linha de base. A taxa de aquisição de dados para registro do sinal elétrico com capacidade de semanas pode ser configurada, dependendo do espaço disponível do *hard disk* da CPU (MANZOLI et al., 2011).

Um dos inconvenientes desse sistema é o de não ser um equipamento portátil, conforme ilustra a figura 32.

Figura 32: Equipamento *e-Nose* desenvolvido pela Embrapa, formado por um sistema eletrônico de aquisição de dados, um reservatório de vidro e um computador para o gerenciamento e armazenamento de dados.



Fonte: Acervo do autor.

Uma das dificuldades encontradas durante o ensaio de acompanhamento do amadurecimento da banana foi a duração – aproximadamente oito dias – sendo necessário observá-lo no final de semana. É um teste rápido, que registra diariamente a curva de polarização do sensor de estado sólido durante 60 minutos sob a presença do odor da banana. Desenvolveu-se um equipamento portátil para ser utilizado fora do laboratório da Embrapa, em casa, no escritório, nas plantações e nos armazéns, via um multímetro convencional. O inconveniente desse sistema são os registros de dados manuais. Para isso, o equipamento foi aprimorado, incorporando-se um multímetro com interface RS232 via cabo USB, possibilitando a aquisição e registro *on-line* de todas as medições. O equipamento é ilustrado na figura 33.

Figura 33: Equipamento nariz eletrônico portátil, construído durante o desenvolvimento do sensor, formado basicamente por um multímetro com interface USB, um *notebook* e um reservatório de vidro com um sistema valvulado.



Fonte: Acervo do autor.

2.2.1 Equipamento de medição

O objetivo do sensor discreto de estado sólido foi reconhecer a presença dos voláteis dos odores da banana, convertendo-os em um impulso elétrico. As principais entidades elétricas são: corrente elétrica, capacitância, indutância e tensão. Atualmente, os multímetros de boa qualidade do mercado já incorporam todas essas medidas elétricas.

Criou-se um minilaboratório remoto para execução da pesquisa. Esse minilaboratório foi fundamental para dar autonomia à execução dos experimentos e ao desenvolvimento do *e-Nose* portátil. O objetivo foi a aquisição de instrumentos não só para monitorar o sinal elétrico do sensor de papel sulfite, mas também para caracterizar a superfície:

- Multímetro Minipa Modelo ET 2076A: interface USB.
- Capacímetro Minipa Modelo MC 153: capacitância 0,01p F.
- Capacímetro Hikari Modelo HCP 100: capacitância 0,01p F.
- Multímetro Hikari Modelo HM 2080: mede resistividade até 2.000 m Ω .
- Multímetro UNI-T Modelo UT50-II Séries: mede resistividade até 200M Ω
- Microscópio Digital manual USB 100x: avaliação das trilhas

- Osciloscópio Portátil USB Hantek 6022: avaliação sinal do sensor
- Notebook ASUS 7' – Windows XP.

2.2.2 Método de medição

A grande diferença de medição de resistência para capacitância foi o sistema de medição. O multímetro gera uma tensão DC de alguns mV para medir a resistência, e o capacitímetro gera uma onda quadrada de 2,5V a uma frequência de 820Hz. Para poder visualizar essa diferença, monitorou-se, via osciloscópio digital, e registrou-se, conforme mostra figura 34, o sinal de medição de resistência e de capacitância, utilizando um multímetro e um capacitímetro.

Será feita uma avaliação para saber qual desses sistemas de medição foi o mais apropriado na utilização do sensor discreto de estado sólido.

Figura 34: Registro via osciloscópio do sinal de leitura de resistência e de capacitância. Para a medição de resistência, o multímetro gera uma tensão DC de 220mV, e para a medição de capacitância, o capacitímetro gera uma tensão onda quadrada de 820Hz e Vpp 2,5V.

Comparativo do sistema de medição de resistência e capacitância.
Meta: Otimizar o efeito da carga residual

Capacimetro Digital:
"Tensão de Saída"

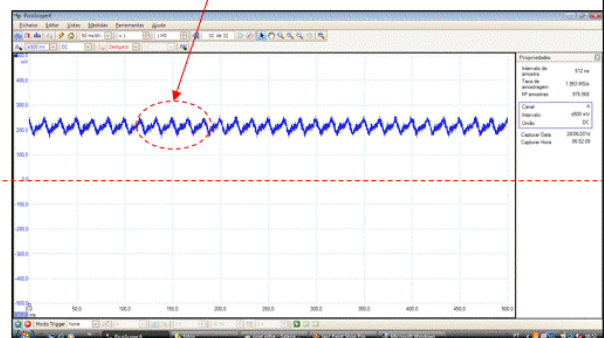
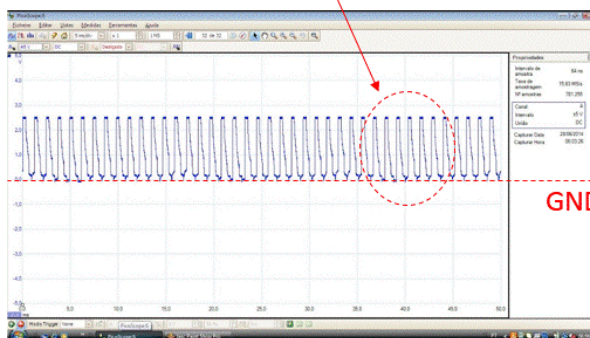
Onda Quadrada
Vpp = 2,5V
820Hz
Precisão = 0,1pF



Multímetro Digital:
"Tensão de Saída"

Tensão DC
Vdc = 220mV
Escala até 2G Ohms

Fig. 34 / Pg. 84

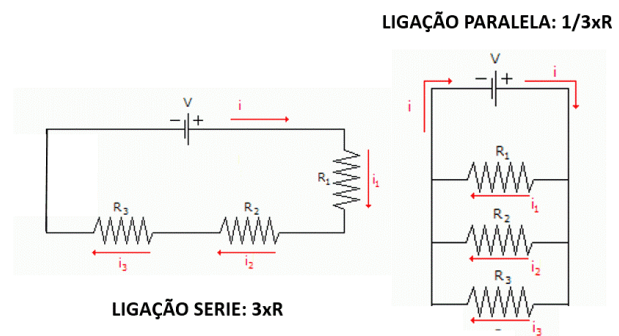


Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro recurso do método de medição foi a utilização de ligação série e paralelo. O porta-sensor tem capacidade de montar até três sensores simultâneos.

Na configuração da resistência, se os sensores similares forem montados em série, o equipamento irá medir o triplo do valor ($3x$) de resistência, enquanto que se a montagem for em paralelo, o equipamento irá medir um terço do valor ($1/3x$) da resistência, conforme ilustrado na figura 35. Para capacitância, a relação foi o oposto da resistência, ou seja, em série, divide, e em paralelo, soma a capacitância. Esse recurso poderá auxiliar na detecção de pequenas variações de sinal e também no ajuste do experimento, quando os valores estiverem próximo ao limite de escala do instrumento de medição.

Figura 35: Montagem em ligação série ou paralelo dos três sensores discretos de estados sólidos, acoplados ao reservatório do nariz eletrônico portátil junto com o diagrama elétrico de uma ligação-série e ligação paralelo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3 PARTE EXPERIMENTAL

No capítulo 3, a finalidade foi apresentar um resumo dos principais experimentos elaborados durante o desenvolvimento do sensor de estado sólido, para monitoramento dos gases voláteis, exalados durante o processo de amadurecimento da banana. Esse resumo dará embasamento para apresentar a evolução do trabalho de pesquisa.

A parte experimental foi dividida em blocos, conforme se segue:

- Experimentos relacionados ao substrato.
- Experimentos relacionados à trilha.
- Experimentos relacionados à dopagem (eletrólitos).
- Outros experimentos.

Para sistematizar a parte experimental, criou-se um protocolo de registro do experimento em que constam os seguintes dados do estudo:

- Objetivo.
- Material.
- Procedimento.
- Critérios.
- Resultado Esperado.
- Resultado Obtido.
- Conclusão do Experimento.
- Comentários.

3.1 SUBSTRATO

Resumo dos principais experimentos elaborados durante o desenvolvimento do sensor relacionado ao substrato:

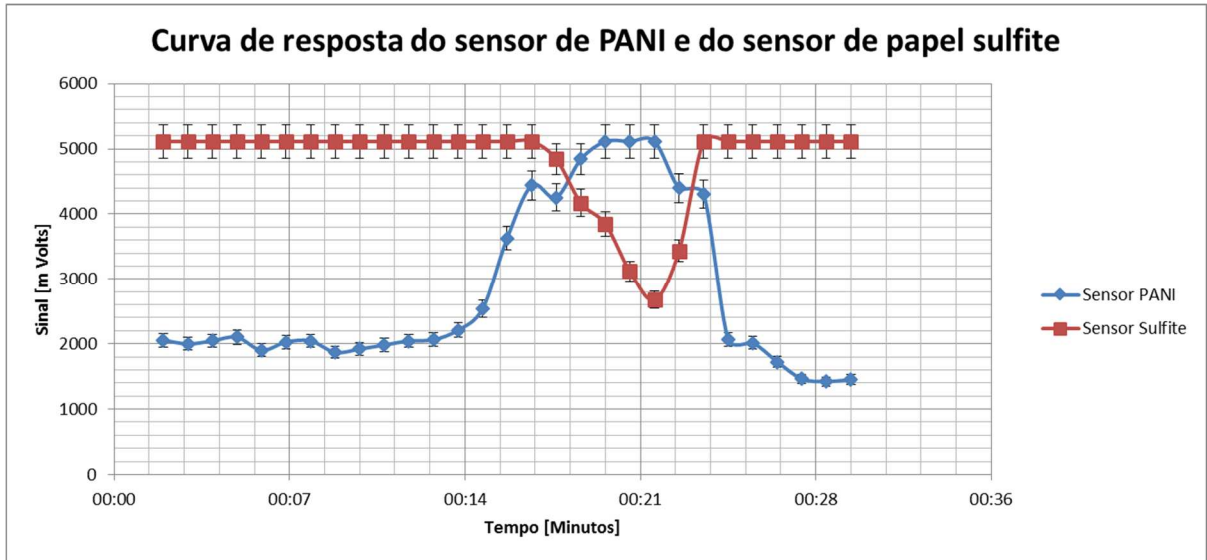
3.1.1 Curva de resposta do sensor de PANI e do sensor de papel sulfite.

Objetivo:	Reproduzir a queda de tensão encontrada na caracterização do sensor de papel sulfite.
Material:	- e-Nose da Embrapa - Sensores: 1. PET e Eletrodo Interdigitado de grafite dopado com PANI (referência). 2. Uma tira de papel sulfite de aproximadamente 12mm de largura.
Dados:	- Amostra: banana Prata.
Procedimento:	1) medir tensão de saída com a câmara vazia (sem banana).
	2) colocar a banana após cinco minutos.
	2) colocar a banana após 20 minutos.
Critérios:	Medição da variação de Tensão [m Volts]. – Fundo de escala 5000 m Volts.
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de Ohms) em função da presença da banana.
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 36).
Conclusão do Experimento:	A tira de celulose (papel sulfite) também apresentou sensibilidade ao odor da banana Prata.
Comentários:	- A tira de celulose (papel sulfite) apresentou duas características importantes de um sensor de cheiro: a sensibilidade ao odor da banana (decremento de tensão) e também a reversibilidade, pois quando a fruta é removida, o sinal inverte de posição (inflexão). - Na condição inicial, o sensor de papel sulfite está saturado.

3.1.2 Novo teste com tira de papel sulfite visando obter tensão negativa.

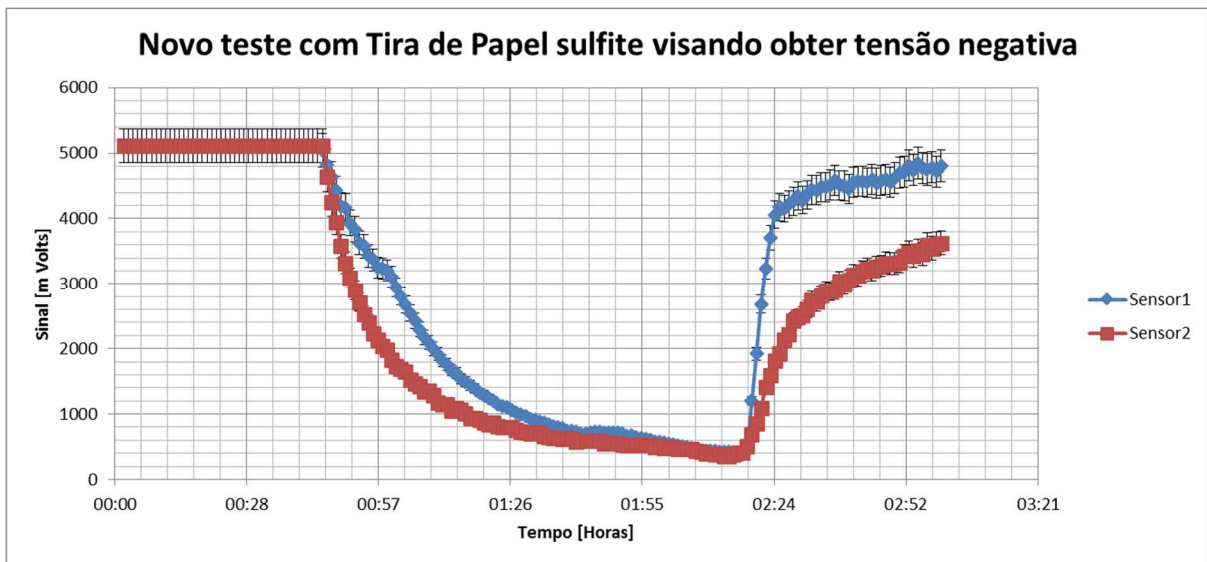
Objetivo:	Reproduzir a queda de tensão encontrada na caracterização do <i>e-Nose</i> .
Material:	- <i>e-Nose</i> Embrapa - Sensor: somente duas tiras de papel sulfite de aproximadamente 12mm de largura.
Dados:	- Amostra: banana Prata.
Procedimento:	1) Montar duas tiras de papel sulfite em dois canais diferentes do <i>e-Nose</i> . Medir tensão de saída com a câmara vazia (sem banana) por 20 minutos.
	2) Colocar a banana e medir mais ~120 minutos.
	3) Retirar a banana e medir mais 30 minutos para avaliar tendências.
Critérios:	Medição de m Volts (saída do <i>e-Nose</i>) - Fundo de escala 5.000 m Volts.
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de m volts).
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 37).
Conclusão do Experimento:	Confirmou-se que a tira de celulose (papel sulfite) apresentou sensibilidade ao odor da banana Prata.
Comentários:	Duas tiras de celulose sem o sensor de PANI foram colocadas para se conseguir reproduzir a queda de tensão em todos os experimentos. Comprovou-se que o principal fator da tensão negativa foi a presença dessas tiras de celulose entre os contatos dos terminais do dispositivo do nariz eletrônico.

Figura 36: Curva de resposta do sensor de PANI e do sensor de papel sulfite. Nesse experimento, foi possível avaliar que o sensor de PANI e o sensor de papel sulfite apresentam uma sensibilidade em função da presença da banana; contudo, com sinais opostos. A fruta foi colocada aos cinco minutos e removida aos 20.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 37: Novo teste de sinal do e-Nose, em dois canais diferentes, com tira de papel sulfite. Todas as tiras apresentaram respostas - sinal elétrico. A banana foi colocada às 0h20 e removida às 2h20.

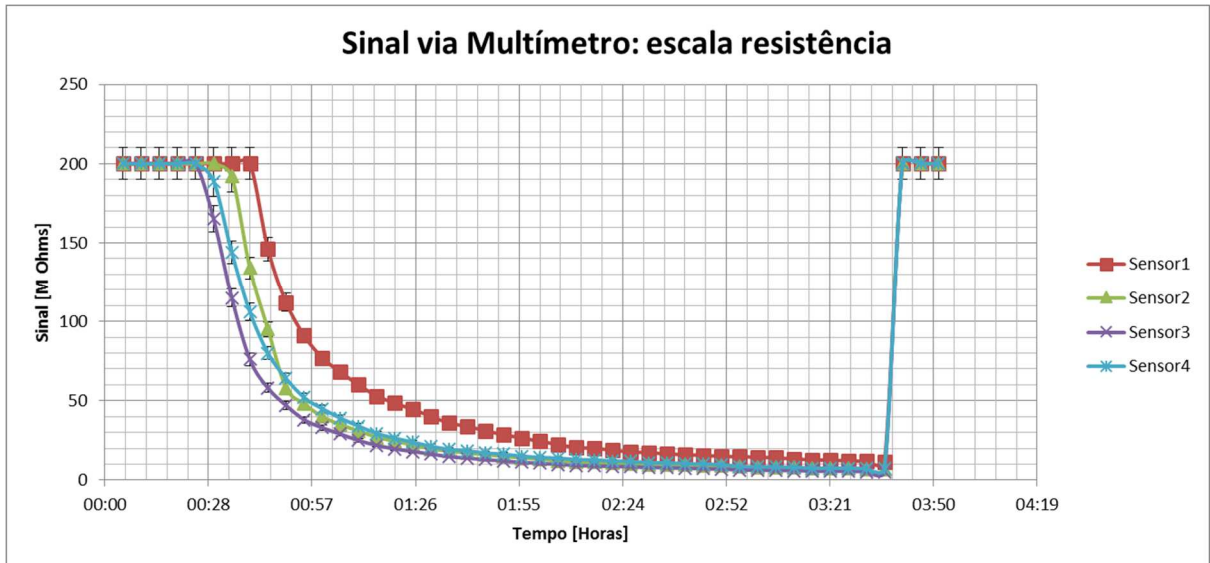


Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.3 Avaliar o sinal de saída, usando um multímetro na escala de resistência.

Objetivo:	Avaliar o sinal de saída de resistividade, usando um multímetro em vez do <i>e-Nose</i> .
Material:	- Multímetro UNI-T, modelo UT50, com fundo de escala 200M Ω - Aparato de teste do <i>e-Nose</i> (Reservatório de leitura, conforme ilustrado na figura 39). - Sensor: quatro tiras de papel sulfite de aproximadamente 12mm de largura.
Dados:	- Amostra: banana Prata.
Procedimento:	1) Medir resistência de saída com a câmara vazia (sem banana). 2) Colocar a banana e medir mais ~3 horas. 3) Retirar a banana e medir mais 30 minutos para avaliar tendências.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do multímetro). - Fundo de escala multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de saída).
Resultado Obtido:	Vejo o gráfico (figura 38).
Conclusão do Experimento:	Confirmou que a tira de celulose (papel sulfite) apresentou sensibilidade ao odor da banana Prata, tanto no <i>e-Nose</i> como no multímetro.
Comentários:	Registraram-se valores de resistência entre 5 - 10M Ohms, tanto para as tiras de celulose como para o sensor de PANI após ~ 3 horas. A diferença foi o tempo de resposta: a PANI tem uma resposta de absorção inicial mais rápida que a tira de celulose.

Figura 38: Teste de sinal com multímetro em quatro canais diferentes com tira de papel sulfite. Todos os canais apresentaram resposta de sinal elétrico, conforme ilustra o gráfico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 39: Utilizado o mesmo aparato de teste do e-Nose, com quatro canais com tira de papel sulfite. Coletado o sinal de resistência, via multímetro, antes do módulo coletor de dados com o e-Nose desligado. Montagem: aquisição de dados, via pontas de prova, do multímetro no módulo (caixa preta) do e-Nose.

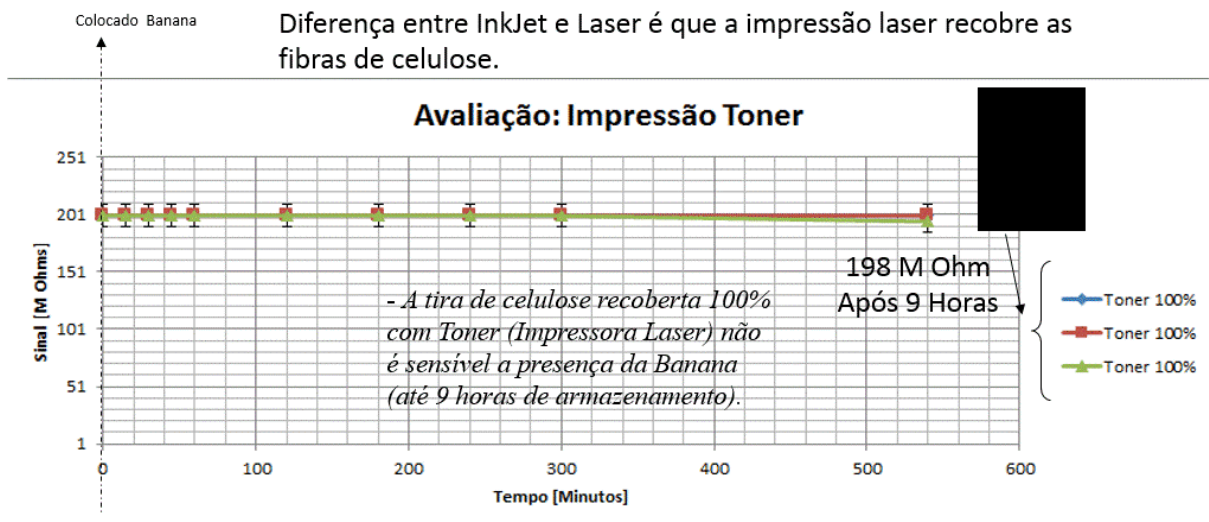


Fonte: Acervo do autor.

3.1.4 Teste para avaliar impressão a *laser*.

Objetivo:	Experimento com <i>toner</i> da impressora a <i>laser</i> .
Material:	- Multímetro UNI-T modelo UT50, fundo de escala 200M Ω . - Sensor: papel sulfite com pintura <i>laser</i> .
Dados:	- Amostra: banana Prata.
Procedimento:	1) Medir resistência de saída com a câmara vazia (sem banana). 2) Colocar a banana e medir mais ~550 minutos. 3) Plotar o gráfico de referência.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do Multímetro). - Fundo de escala multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de saída).
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 40).
Conclusão do Experimento:	A impressão a <i>laser</i> restringe o sinal elétrico do sensor.

Figura 40: Novo teste com três tiras de celulose, recoberta 100% com *toner* (impressora *laser*). Não foi sensível à presença da banana.



Fonte: Elaborada pelo autor.

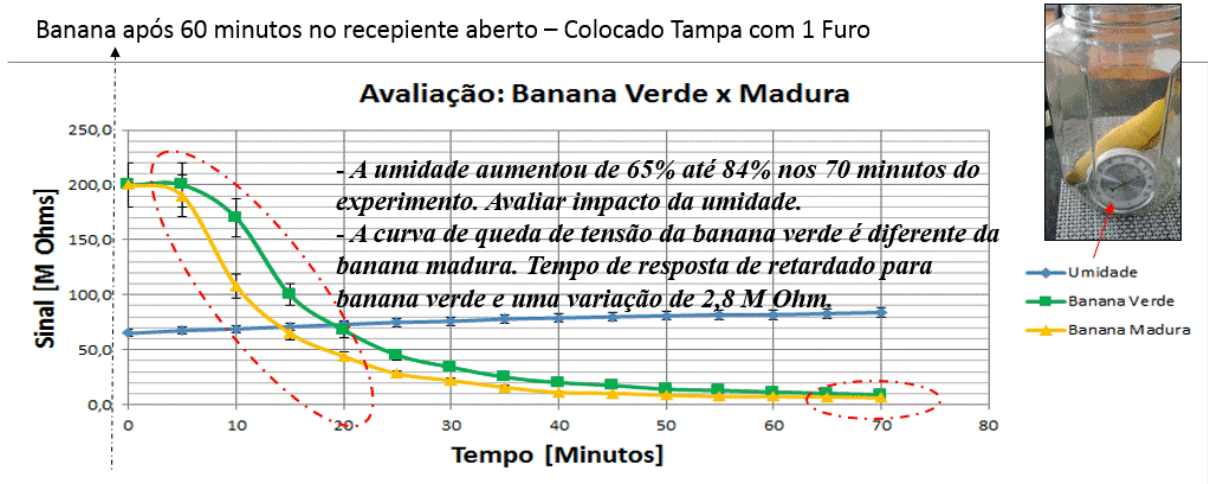
3.1.5 Comparativo entre a banana verde e banana madura.

Objetivo:	Comparar o nível de sinal do sensor, utilizando uma banana verde e uma banana madura.
Material:	- Multímetro UNI-T, modelo UT50, fundo de escala 200M Ω . - Higrômetro analógico. - Sensor: tira de papel sulfite.
Dados:	- Amostra: banana Prata verde (tipo 2). Escala <i>Von Loesecke</i> . Banana Prata madura (tipo 6). Escala <i>Von Loesecke</i> .
Procedimento:	1) Medir resistência de saída com a câmara vazia (sem banana).
	2) Colocar a banana e medir mais ~60 minutos.
	3) Plotar o gráfico.
	4) Repetir o processo para as duas amostras.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do multímetro). - Fundo escala multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de saída).
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 41).
Conclusão do Experimento:	A curva de resposta da banana verde foi diferente da curva de resposta da banana madura, principalmente na região intermediária da curva. Mais detalhes na figura 41.

3.1.6 Avaliação da folha de transparência tratada com celulose.

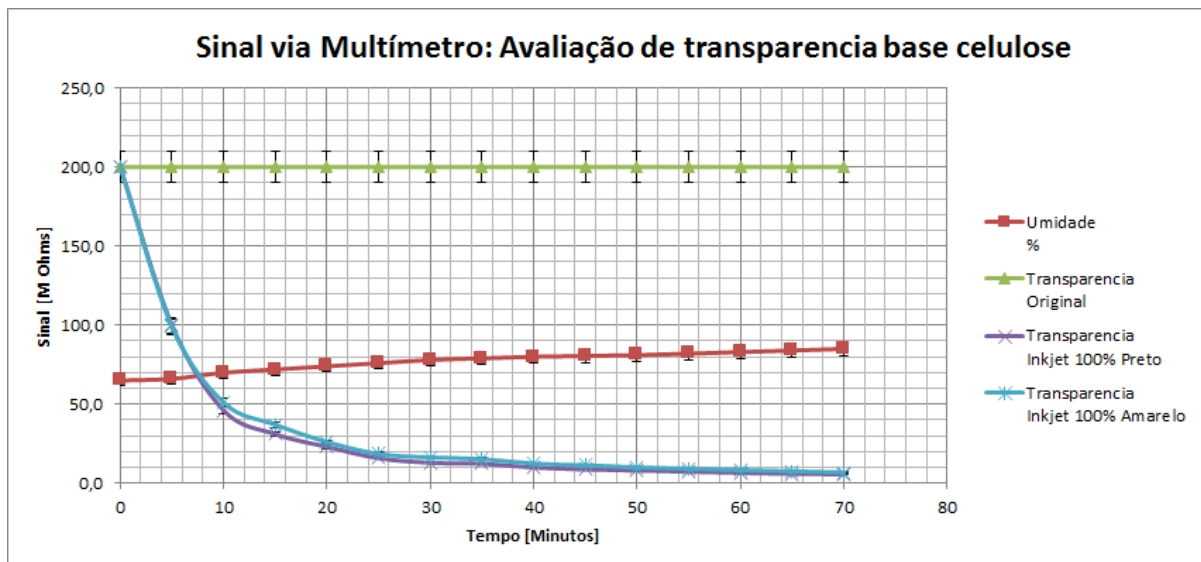
Objetivo:	Comparar o nível de sinal do sensor, utilizando a folha de transparência, tratada com celulose do fabricante DATA JET.
Material:	- Multímetro UNI-T, modelo UT50, com fundo de escala 200M Ω - Sensor: folha de transparência original. - Folha de transparência + <i>InkJet</i> preto. Folha de transparência + <i>InkJet</i> amarelo.
Dados:	- Amostra: banana Prata madura (tipo 6). (Escala <i>Von Loesecke</i>).
Procedimento:	1) Medir a resistência de saída com a câmara vazia (sem banana).
	2) Colocar a banana e registrar ~60 minutos.
	3) Medir em paralelo a umidade dentro do reservatório do nariz eletrônico portátil.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do multímetro). - Fundo de escala multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de saída).
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 42).
Conclusão do Experimento:	O filme de transparência não foi sensível ao odor de banana x umidade da câmara, no período de uma hora.
Comentários:	Com a presença de umidade, o filme de celulose da transparência trincou, similarmente ao vidro temperado e quebrado em caquinhos. Descartada essa alternativa de substrato.

Figura 41: O gráfico verde é o sinal de aquisição de uma banana verde; o gráfico laranja é o sinal de aquisição de uma banana madura; e o gráfico azul é o valor da umidade dentro da câmara de aquisição de dados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42: Variação da resistência para sensor, via transparência *Data Jet*, com filme de celulose com odor de banana madura, utilizando-se do nariz eletrônico portátil. O gráfico verde é o sinal de aquisição de transparência à base de celulose sem impressão *inkjet*. O gráfico azul-claro e azul-escuro representam os sinais de aquisição de transparência à base de celulose, com impressão *inkjet*. O gráfico vermelho é o valor da umidade dentro da câmara de aquisição de dados.

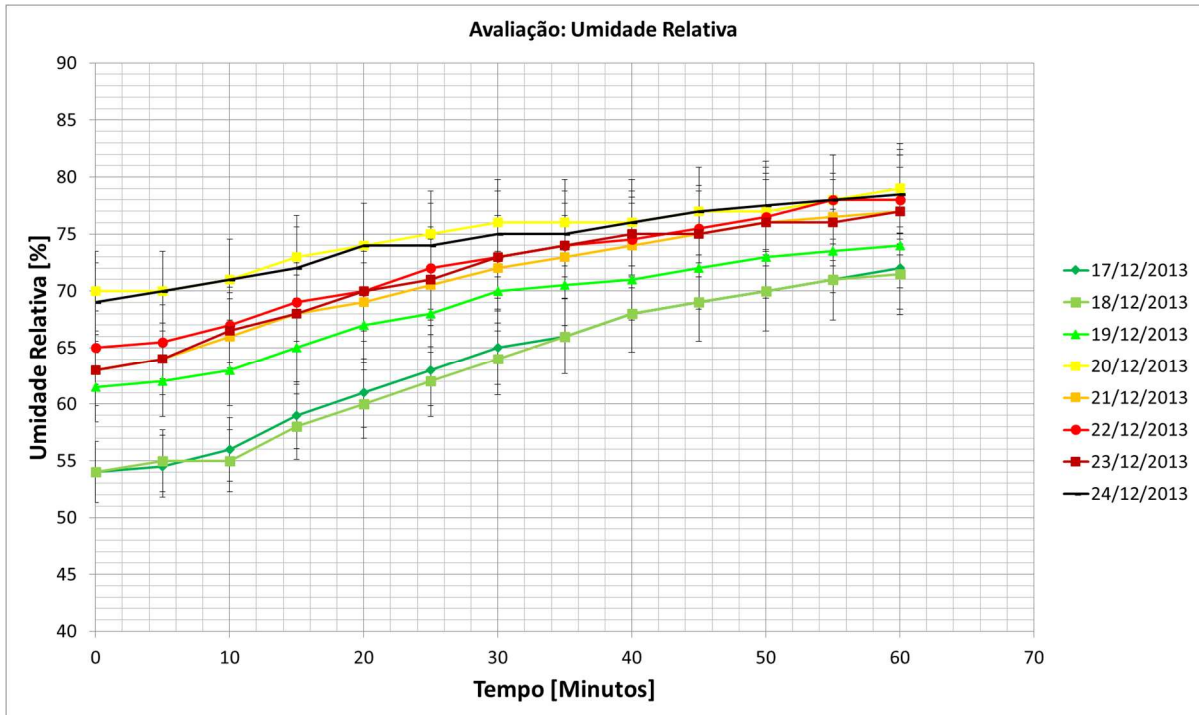


Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.7 Avaliação do sinal do sensor no processo de amadurecimento da banana.

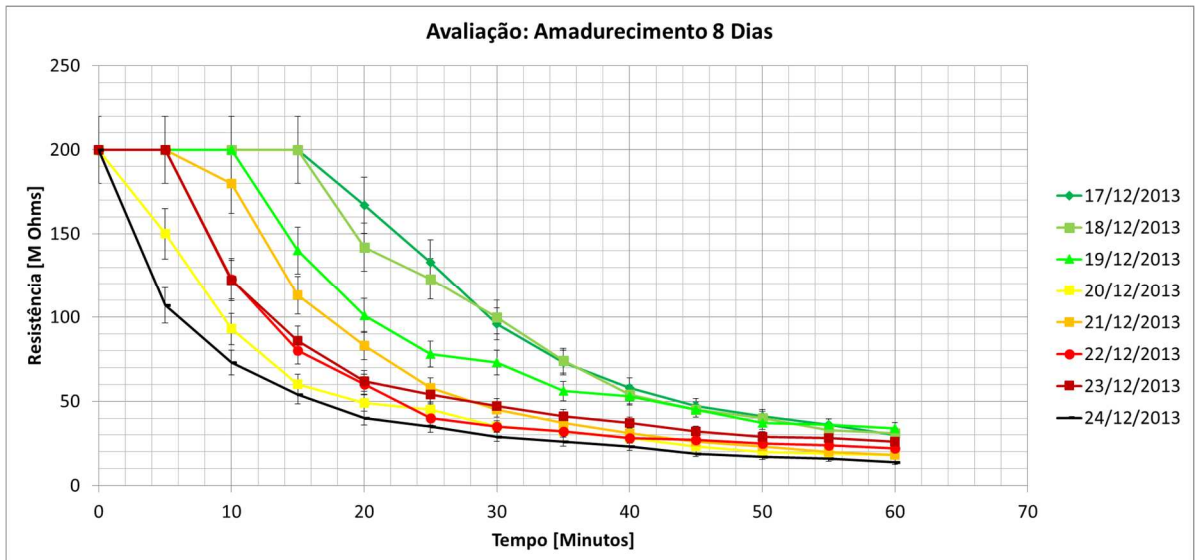
Objetivo:	Comparar o nível de sinal do sensor durante o processo de amadurecimento da banana.
Material:	- Multímetro UNI-T, modelo UT50, com fundo de escala 200M Ω - Higrômetro analógico. - sensor: folha sulfite + <i>InkJet</i> amarelo.
Dados:	- Amostra: banana Prata verde (tipo 2). (Escala <i>Von Loesecke</i>).
Procedimento:	1) Monitoramento de oito dias até o amadurecimento da fruta.
	2) Colocar a banana no reservatório e medir ~60 minutos.
	3) Retirar a banana do reservatório e manter ao ambiente.
	4) Após 24 horas, repetir os itens 2 e 3.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do multímetro). - Fundo de escala multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de saída).
Resultado Obtido:	Veja os gráficos (figura 43) de variação de umidade e (figura 44) de variação de resistência.
Conclusão do Experimento:	Não houve tendência na variação de resistência durante o período de coleta de dados, no processo de amadurecimento da banana. No gráfico de umidade relativa do ar, também ocorreu uma variação de aproximadamente 15% na umidade relativa no ambiente nesse período.
Comentários:	Deve ser investigada a interferência da umidade relativa no experimento.

Figura 43: Monitoramento da umidade relativa em oito dias consecutivos durante o período de amadurecimento da banana.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 44: Monitoramento da variação de resistência em oito dias consecutivos durante o período de amadurecimento da banana, utilizando tira de papel sulfite pintado com *InkJet* amarelo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 TRILHAS SIMPLES OU INTERDIGITADAS

3.2.1 Desenvolvimento da grade para o equipamento de Plasma *Sputtering*.

Objetivo:	Avaliar o desempenho da máscara com geometria do eletrodo para construir um eletrodo de ouro via Plasma <i>Sputtering</i> .
Material:	- Máscara de inox feita via eletro-erosão (figura 45). - PET: Nashua SX20.
Dados:	- Filme de PET com deposição de ouro via Plasma de <i>Sputtering</i> - Condição <i>Sputtering</i> : - Potência: 80% Potência (final escala = 100W). . Tempo: a definir. . Gás precursor: atmosférico. . Distância Eletrodos: 50mm.
Procedimento:	1) Preparar o equipamento de Plasma.
	2) Proteger o filme de PET com a máscara.
	3) Fazer o ciclo de Plasma conforme especificação acima.
	4) Medir a condutividade da trilha do eletrodo.
Critérios:	Condutividade 1M Ohm do terminal ao lado oposto.
Resultado Esperado:	Definir o tempo até conseguir condutividade.
Resultado Obtido:	Obteve-se a condutividade a partir de 30 minutos.
Conclusão do Experimento:	Com o auxílio da máscara, preparou-se um eletrodo de ouro via <i>Sputtering</i> com 35 minutos de tratamento (dois eletrodos).

3.2.2 Avaliação da espessura do filme depositado por AFM.

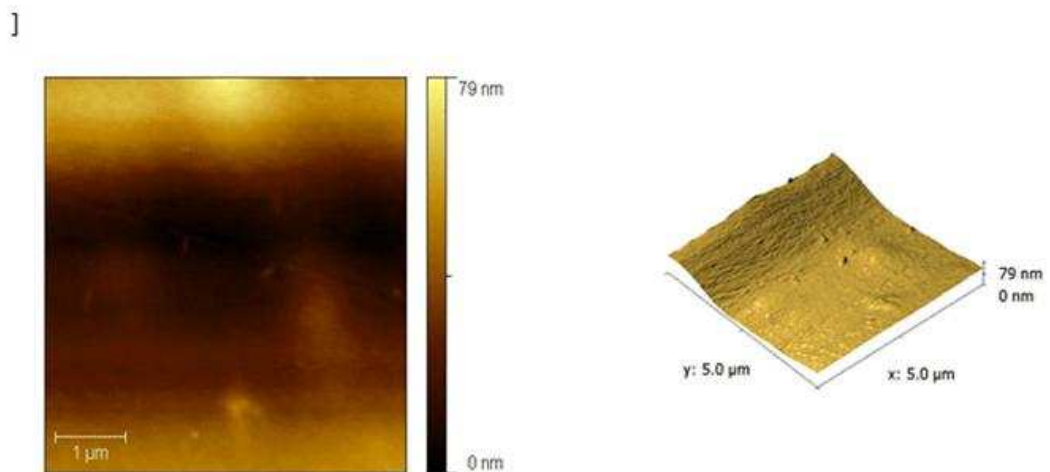
Objetivo:	Avaliar a espessura do filme de ouro do eletrodo depositado via Plasma <i>Sputtering</i> .
Material:	- AFM da Embrapa. - PET: filme cristal CS 4201 (somente para o teste do filme).
Dados:	- Filme de PET com deposição de ouro via Plasma de <i>Sputtering</i> . Condição <i>Sputtering</i> : . Potência: 80% de potência (final escala = 100W). . Tempo: 30 minutos. . Gás precursor: atmosférico. . Distância eletrodos: 20-50mm.
Procedimento:	1) Pegar o filme de PET com eletrodo de ouro.
	2) Medir a espessura do filme via AFM.
Critérios:	Definir a camada mínima.
Resultado Esperado:	Nano camada.
Resultado Obtido:	Espessura da trilha de 600nm. Observar detalhes complementares, na figura 46, da análise AFM.
Conclusão do Experimento:	Verificar a possibilidade de reduzir a camada de filme de ouro.

Figura 45: Destaque da Máscara com 2,0mm de espessura em aço inox. Foi erodida uma gravura de um eletrodo interdigitado de 16 dentes. As gravuras da máscara dos dentes são passantes para possibilitar a deposição do plasma.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 46: Imagem por AFM da trilha fabricada pela técnica de Plasma.



RUGOSIDADES

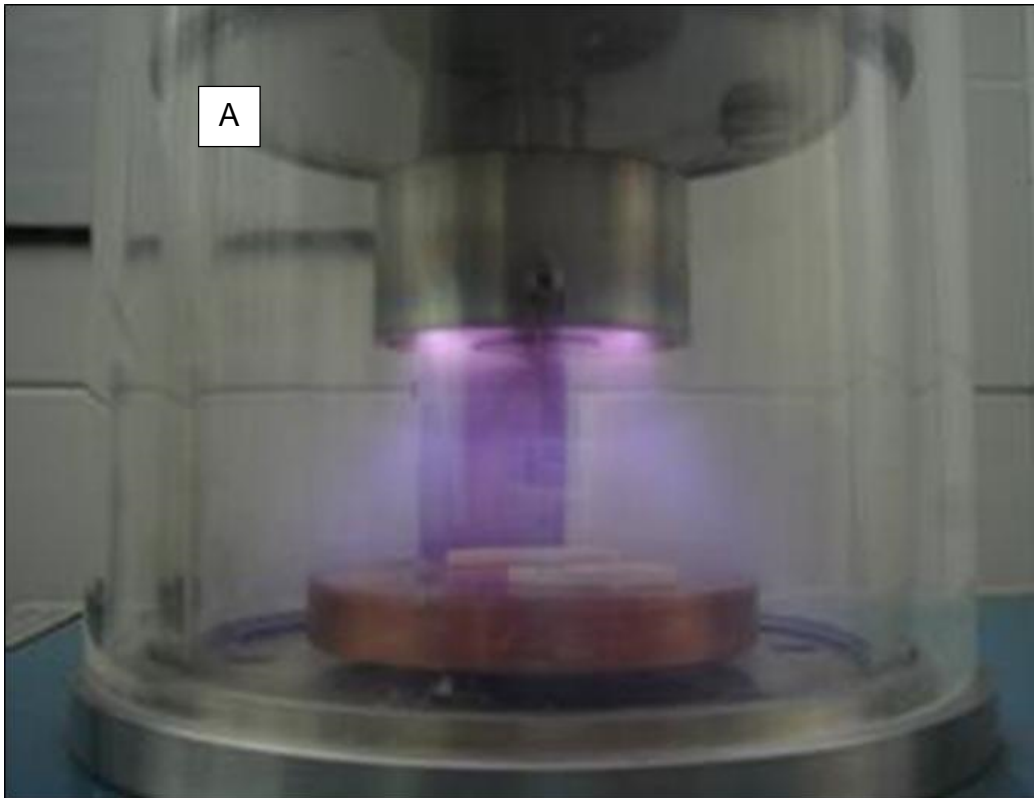
Ra= 8,143 (±1,516)
Rms=10,05 (± 2,015)

Fonte: Acervo do autor.

3.2.3 Pulverização catódica de materiais condutivos via Plasma *Sputtering*.

Objetivo:	Avaliar outros elementos condutivos para a construção do eletrodo interdigitado do sensor (mais barato que o ouro).
Material:	Filme de PET. Cobre. Chumbo. Estanho.
Dados:	Condição Plasma: . Potência: 50-90% potência (escala = 100W) . Tensão: 600V. . Tempo: 45 minutos. . Pressão: 0,13mbar, . Gás precursor: atmosférico. . Distância Eletrodos: 50mm.
Procedimento:	1) Ajustar a potência do Plasma <i>Sputtering</i> para bombardear o <i>target</i> (eletrodo) e deposição do material ao substrato, conforme ilustra a figura 47.
	2) Medir condutividade elétrica.
Critérios:	Avaliar a presença de material condutivo no filme de PET.
Resultado Esperado:	Resistividade [Ohm].
Resultado Obtido:	Não se obteve condutividade com cobre e estanho, e com o chumbo, o filme de PET ficou deformado.
Conclusão do Experimento:	Faltou potência no equipamento de Plasma <i>Sputtering</i> para bombardear o cobre e o estanho. No caso do chumbo, a temperatura aumentou dentro da câmara e deformou o filme de PET.

Figura 47: (A) Pulverização catódica via Plasma *Sputtering*; (B) elementos condutivos Pb, Sn e Cu, utilizados como eletrodo no equipamento de Plasma.



Fonte: Acervo do autor.

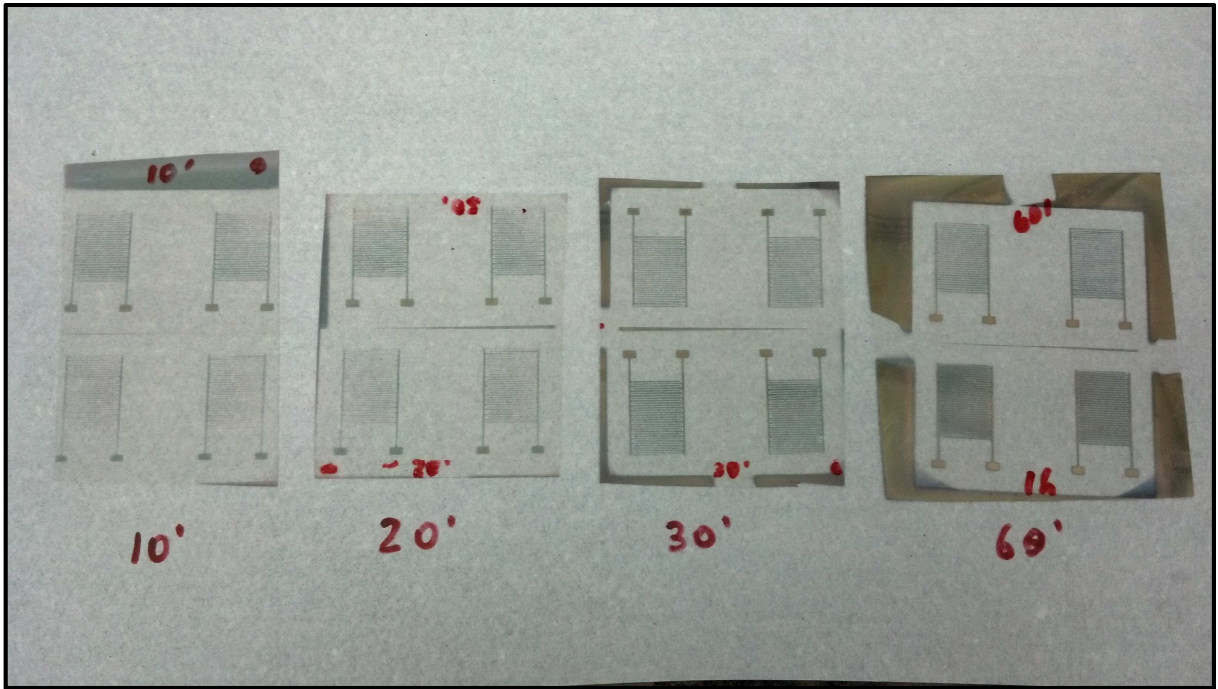
3.2.4 Avaliação do tempo de exposição para a produção dos eletrodos via Plasma *Sputtering*.

Objetivo:	Preparação dos eletrodos com variação do tempo de exposição de 10 a 60 minutos.
Material:	- Máscara de inox feita via eletroerosão, com 2mm de espessura - Equipamento <i>Sputtering</i> Edwards. - Filme scotch 3M: somente para teste de adesão do eletrodo.
Dados:	-Transparência filme para deposição de ouro via Plasma de <i>Sputtering</i> Condição <i>Sputtering</i> : . Potência: 80% potência (final escala = 100W). . Tempo: 10 até 60 minutos. . Gás precursor: atmosférico. . Distância eletrodos: 50mm.
Procedimento:	1) Preparar o equipamento de Plasma.
	2) Proteger o filme com a máscara de quatro cavidades.
	3) Fazer o ciclo de Plasma conforme especificação acima descrita (variação de tempo).
	4) Medir a condutividade da trilha do eletrodo.
Crítérios:	- Condutividade: 1M Ohm no terminal ao lado oposto
Resultado Esperado:	- Eletrodos de acordo com o critério descrito acima.
Resultado Obtido:	- Condutividade próxima a 1M Ohm somente a partir de 30 minutos de Plasma <i>Sputtering</i> . Detalhes visuais do eletrodo produzidos via Plasma (veja a figura 48).
Conclusão do Experimento:	Tempo de exposição de Plasma <i>Sputtering</i> deverá ser no mínimo de 30 minutos para distância entre eletrodos do Plasma de 50mm.
Observação:	Não foi feito teste de redução da distância entre eletrodos.

3.2.5 Desenvolvimento de trilha contínua com diferentes larguras.

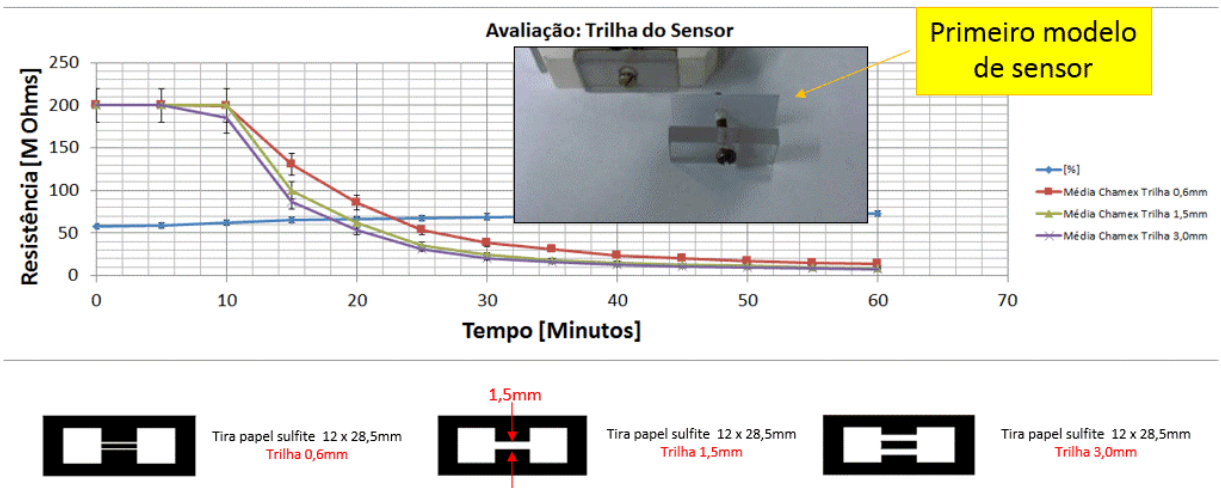
Objetivo:	Avaliar a trilha contínua com diferentes larguras.
Material:	- Multímetro UNI-T, modelo UT50, com fundo de escala 200M Ω - Higrômetro analógico. - sensor: trilha contínua com 0,6mm largura. trilha contínua com 1,5mm largura. trilha contínua com 3,0mm largura.
Dados:	- Amostra: banana Prata.
Procedimento:	1) Medir resistência de saída com a câmara vazia (sem banana).
	2) Colocar a banana e medir mais ~60 minutos.
	3) Medir a umidade relativa dentro do reservatório.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do multímetro). - Fundo escala multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de saída).
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 49).
Conclusão do Experimento:	A trilha contínua com 3,0mm de largura será a base dos experimentos.

Figura 48: Avaliação do tempo de exposição para a produção dos eletrodos via técnica de Plasma Sputtering.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 49: Sensor com diferentes geometrias de trilhas contínuas. 0,6mm, 1,5mm e 3,0mm.

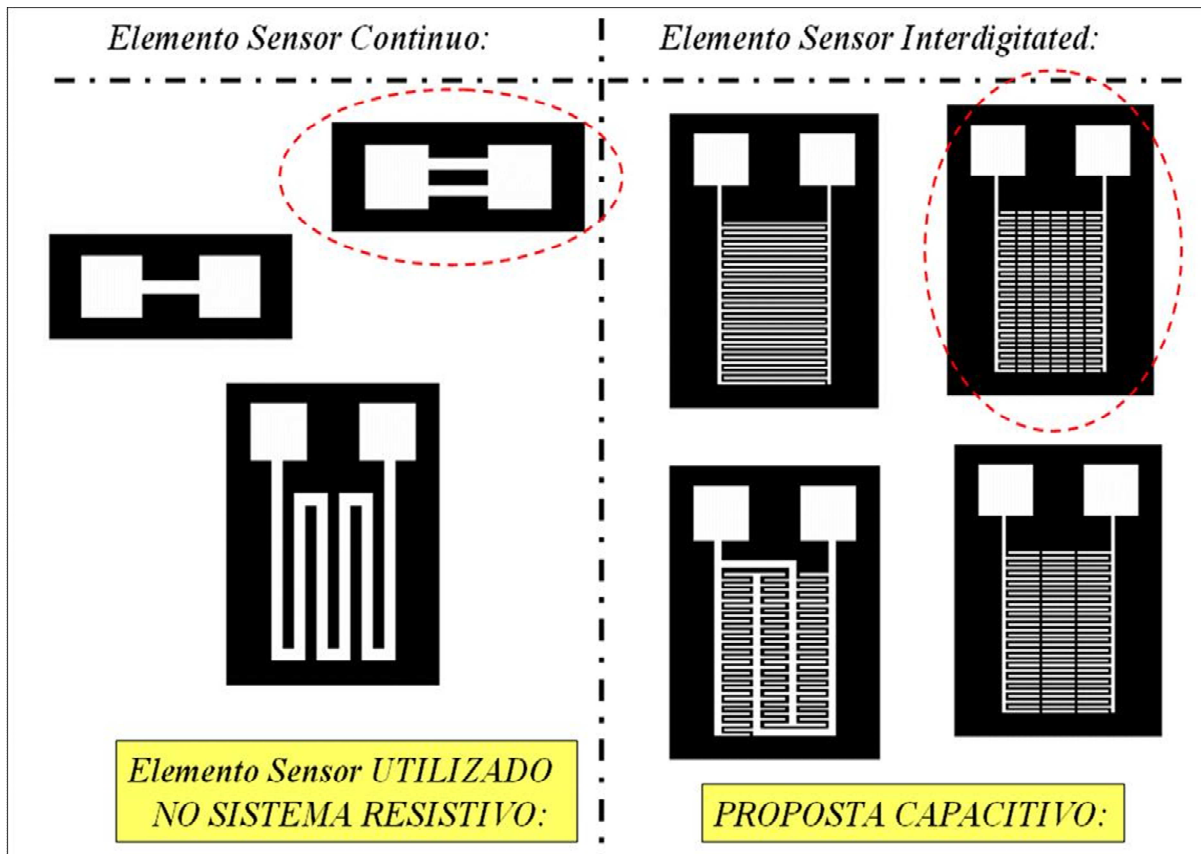


Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.6 Avaliação da trilha: Medição de Capacitância

Objetivo:	Este estudo foi realizado para analisar a capacitância como forma alternativa na avaliação do sinal elétrico em função do processo de amadurecimento da banana, com o objetivo de investigar diferentes geometrias de trilhas.
Material:	- Capacímetro Hikari Modelo HCP 100: Capacitância 0,1p F. - Sistema portátil e-Nose.
Dados:	- Amostra: Sensor de Papel Sulfite com diferentes geometrias de trilhas, conforme ilustra a figura 50. - Banana madura.
Procedimento:	1) Montar o aparato do sistema do nariz eletrônico portátil com capacímetro.
	2) Captar o sinal eletrônico durante 60 minutos, utilizando banana madura.
	3) Testar as trilhas com diferentes geometrias.
	4) Comparar os resultados.
Crítérios:	Avaliação da resposta do sinal.
Resultado Esperado:	Potencialização do sinal em função da geometria da trilha.
Resultado Obtido:	A geometria da trilha interdigitada apresentou melhor resultado para medição de capacitância.
Conclusão do Experimento:	Utilizou-se a geometria da trilha interdigitada com seis seções intermediárias, destacada na figura 50, para medição de capacitância.
Comentários:	Padronização: Sistema resistivo → trilha contínua com largura de 3mm. Sistema capacitivo → trilha interdigitada subdividida em seis seções. Veja os detalhes na figura 50.

Figura 50: A trilha contínua desenvolvida para o monitoramento de resistência não apresentou bons resultados para a medição de capacitância. O melhor resultado foi a trilha interdigitada subdividida em seis seções.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 DOPAGEM

3.3.1 Avaliação de resposta do sensor de cheiro - Comparativo: banana Prata Versus banana Nanica.

Objetivo:	Teste de detecção do odor da banana, com sensor de PET dopado com PANI in situ.
Material:	- Banana Nanica. - Banana Pata.
Dados:	- Utilizado canal número 03 com sensor dopado de PANI.
Procedimento:	1) Medir 30 minutos com a câmara vazia.
	2) Colocar a banana e medir mais 40 minutos.
	3) Retirar a banana e medir mais 30 minutos para estabilizar a leitura.
Critérios:	Medição de m Volts (saída do e-Nose).
Resultado Esperado:	Variação de m Volts.
Resultado Obtido:	Após a banana ser colocada, houve uma variação de aproximadamente 200m volts. Ao retirá-la, houve uma redução no valor de m volts, obtendo-se um valor residual de 50mVolts. Não foi totalmente reversível o sensor de PANI.
Conclusão do Experimento:	A banana Prata apresentou melhor sensibilidade ao sensor de PANI, ou seja, o cheiro foi mais sensível ao sensor (estima-se um ganho de 20% na amplitude do sinal).
Comentários:	A banana Prata foi utilizada como referência nos estudos e-Nose..

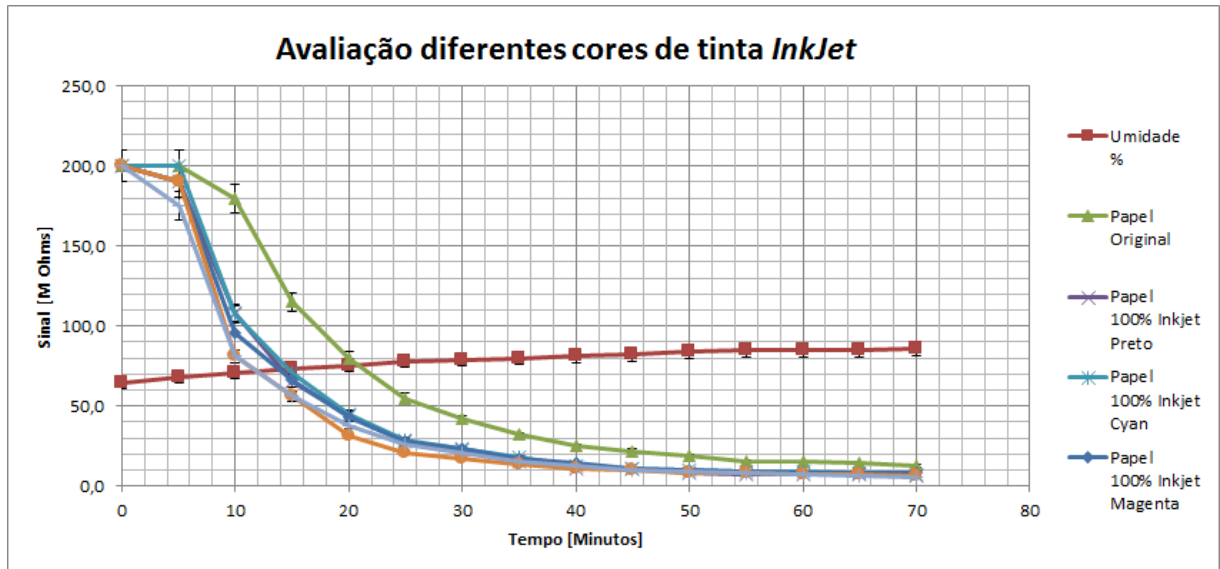
3.3.2 Avaliar o comportamento da tinta *InkJet*.

Objetivo:	Avaliar o comportamento da tinta <i>InkJet</i> no sinal do sensor.
Material:	- Multímetro UNI-T modelo UT50 com fundo de escala 200M Ω . - Sensor: tira de papel sulfite. Tira de Papel pintado <i>InkJet</i> Preta. Tira de Papel pintado <i>InkJet</i> Magenta. Tira de Papel pintado <i>InkJet</i> Cyan. Tira de Papel pintado <i>InkJet</i> Amarela. Tira de Papel pintado <i>InkJet</i> Vermelha.
Dados:	- Amostra: banana Prata.
Procedimento:	1) Medir resistência de saída com a câmara vazia (sem banana). 2) Colocar a banana e medir mais ~60 minutos. 3) Plotar o gráfico.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do multímetro). - Fundo de escala Multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de saída).
Resultado Obtido:	Veja gráfico (figura 51).
Conclusão do Experimento:	Todas as versões com impressão <i>InkJet</i> apresentaram tempo de resposta do sensor melhores do que a tira de celulose original.

3.3.3 Avaliar o comportamento do pigmento BIO (Açafrão / Urucum).

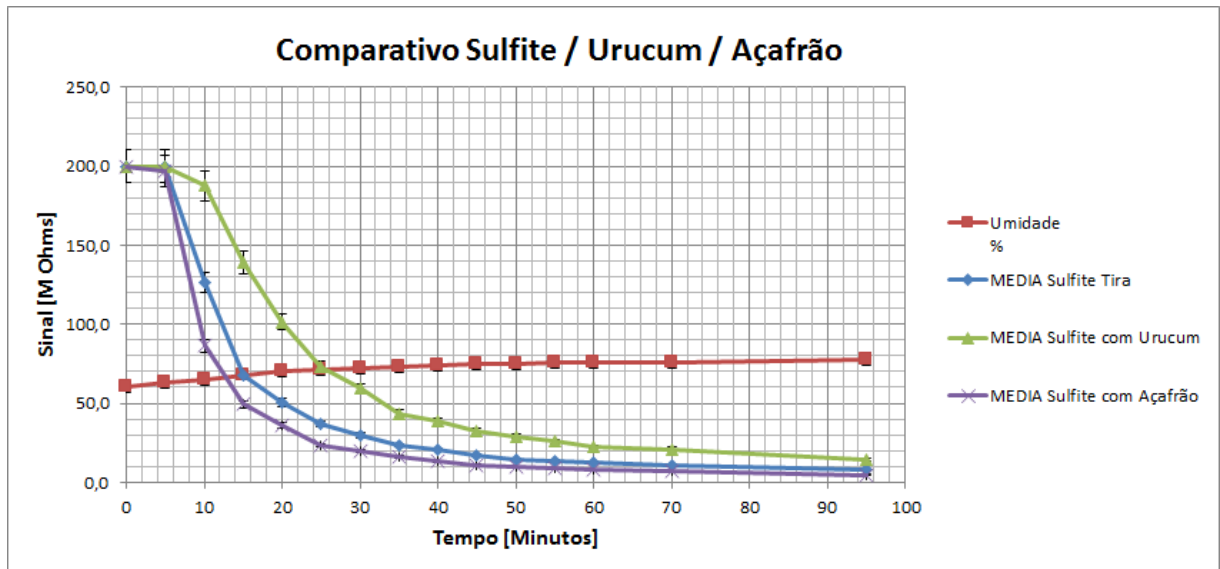
Objetivo:	Avaliar o comportamento da tinta com pigmento BIO no sinal do sensor.
Material:	- Multímetro UNI-T modelo UT50 com fundo de escala 200M Ω - Higrômetro analógico. - Sensor: Tira de Papel sulfite. Tira de Papel pintado coma açafrão + álcool. Tira de Papel pintado com urucum + óleo vegetal.
Dados:	- Amostra: banana Prata.
Procedimento:	1) Medir resistência de saída com a câmara vazia (sem banana).
	2) Colocar a banana e medir mais ~90 minutos.
	3) Medir a umidade relativa dentro do reservatório.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do multímetro). - Fundo de escala multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de saída).
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 52).
Conclusão do Experimento:	A pigmentação BIO apresentou uma tendência: o urucum + o óleo vegetal retardaram o sinal, e o açafrão + o álcool aceleraram a resposta do sinal.

Figura 51: Avaliação da tinta *InkJet* preta, cyan, magenta e vermelha no sinal do sensor. Todas as versões com impressão *InkJet* apresentaram tempo de resposta do sensor melhores do que a tira de celulose original sem pintura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 52: Avaliação do pigmento BIO (Açafrão / Urucum) no sinal do sensor. A pigmentação BIO apresentou uma tendência: o urucum + o óleo vegetal retardaram o sinal, e o açafrão + o álcool aceleraram a resposta do sinal.



Fonte: Elaborada pelo autor.

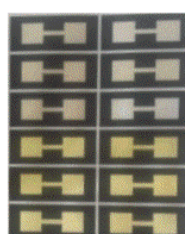
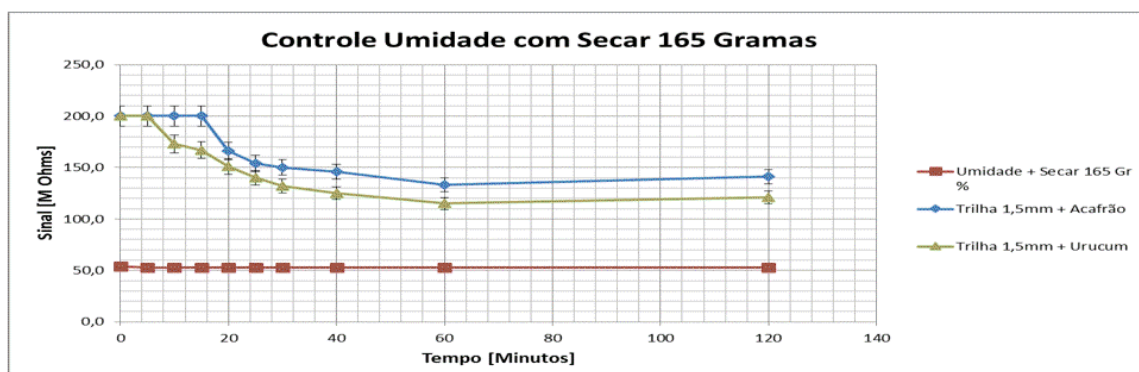
3.3.4 Avaliar o comportamento do pigmento BIO (açafião / urucum) com controle de umidade.

Objetivo:	Avaliar o comportamento da tinta com pigmento BIO no sinal do sensor com controle de umidade.
Material:	- Multímetro UNI-T modelo UT50 com fundo de escala 200M Ω . - Higrômetro analógico. - Pote de SECAR (composição: cloreto de cálcio), fabricante SOIN Sociedade Industrial Imp. Exp. Ltda. - Sensor: tira de Papel pintado com açafião + álcool. Tira de papel pintado com urucum + óleo vegetal.
Dados:	- Amostra: banana Prata.
Procedimento:	1) Medir resistência de saída com a câmara vazia (sem banana). 2) Colocar um pote de SECAR + a banana e medir mais ~100 minutos. Observação: inserir uma quantidade necessária de SECAR dentro do reservatório, para manter o valor de umidade constante com a presença da banana. Normalmente, o valor varia entre 100 a 200 gramas de SECAR. 3) Medir a umidade relativa dentro do reservatório.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do multímetro). - Fundo de escala multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de saída).
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 53).
Conclusão do Experimento:	Com a introdução do pacote de SECAR, conseguiu-se manter estável o valor de umidade relativa dentro do reservatório. Uma opção barata de controle de umidade.
Comentários:	Como referência, um pote de 200 gramas de SECAR dentro do reservatório de 2,4 litros sem a presença da banana, a umidade relativa decai para patamares menores que 20%, considerando-se a umidade relativa do ar em torno de 50%.

3.3.5 Simulação da umidade dentro do reservatório do nariz eletrônico via umidade relativa.

Objetivo:	A banana madura gera umidade relativa dentro do reservatório do nariz eletrônico de aproximadamente 85%. A proposta foi aquecer uma quantidade de água para criar umidade relativa até o patamar de 85%.
Material:	<ul style="list-style-type: none"> - Multímetro UNI-T Modelo UT50, com fundo de escala 200M Ω. - Higrômetro analógico. - Pote com 83 ml de água. - Sistema de controle de temperatura do reservatório do tipo banho-maria. - Sensor: sensor PANI. sensor de sulfite com trilha 3,0mm.
Dados:	- Amostra: banana Prata versus vapor de água.
Procedimento:	<ol style="list-style-type: none"> 1) Fazer um ciclo de coleta de dados com uma banana madura durante 25 minutos. 2) Substituir a banana com o pote de água de 83ml e aquecer até 32°C em banho-maria. Essa condição simula o ambiente com umidade gerada pela banana madura. 3) Fazer um ciclo de coleta de dados com umidade relativa de 85%.
Critérios:	<p>Medição de M Ohms (saída do multímetro).</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fundo de escala multímetro 200M Ω.
Resultado Esperado:	Sensibilidade do sensor (variação de saída).
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 54).
Conclusão do Experimento:	Nessa simulação, o sensor captou o sinal tanto da banana como do vapor de água, observando-se uma defasagem entre os dois gráficos.

Figura 53: Avaliação do pigmento BIO (açafraão diluído com álcool / urucum diluído com óleo vegetal) no sinal do sensor com controle de umidade, utilizando SECAR.

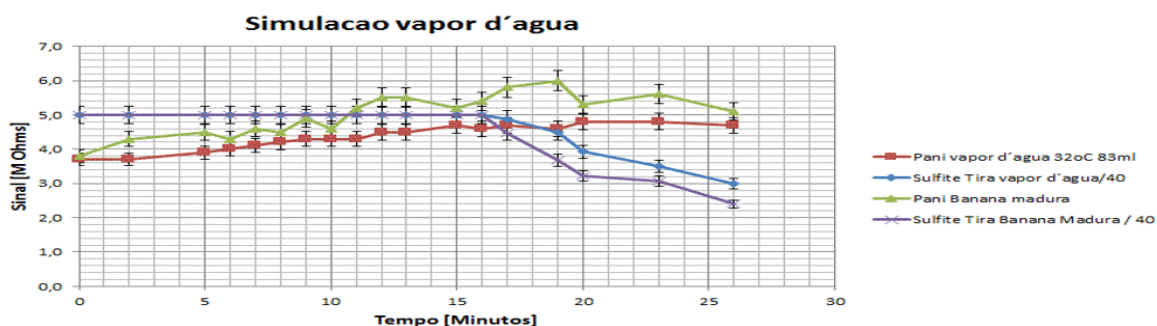


Banana	Umidade + Secar 165 Gr %	5	5
Tempo	Umidade + Secar 165 Gr %	Trilha 1,5mm + Açafrão	Trilha 1,5mm + Urucum
0	54,0	200,0	200,0
5	53,0	200,0	200,0
10	53,0	200,0	173,0
15	53,0	200,0	167,0
20	53,0	166,0	151,0
25	53,0	154,0	140,0
30	53,0	150,0	132,0
40	53,0	146,0	125,0
60	53,0	133,0	115,0
120	53,0	141,0	121,0

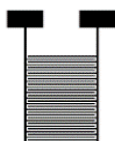


Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 54: Simulação da umidade dentro do reservatório do nariz eletrônico via umidade relativa de 85% (83ml de água aquecida a 32°C).



Tira papel sulfite 12 x 28,5mm
Trilha 3,0mm



Interdigitated Vegetal 37 x 28,5mm
Pani + HCl

Tempo	Pani vapor d'agua 32°C 83ml	Sulfite Tira vapor d'agua/40	Pani Banana madura	Sulfite Tira Banana Madura / 40
0	3,7	5,0	3,8	5,0
2	3,7	5,0	4,3	5,0
5	3,9	5,0	4,5	5,0
6	4,0	5,0	4,3	5,0
7	4,1	5,0	4,6	5,0
8	4,2	5,0	4,5	5,0
9	4,3	5,0	4,9	5,0
10	4,3	5,0	4,6	5,0
11	4,3	5,0	5,2	5,0
12	4,5	5,0	5,5	5,0
13	4,5	5,0	5,5	5,0
15	4,7	5,0	5,2	5,0
16	4,6	5,0	5,4	5,0
17	4,7	4,9	5,8	4,5
19	4,6	4,5	6,0	3,7
20	4,8	3,9	5,3	3,2
23	4,8	3,5	5,6	3,1
26	4,7	3,0	5,1	2,4

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.6 Sem o princípio ativo aplicado às fibras de celulose, o sensor de papel sulfite não apresenta resposta à capacitância com gás butano.

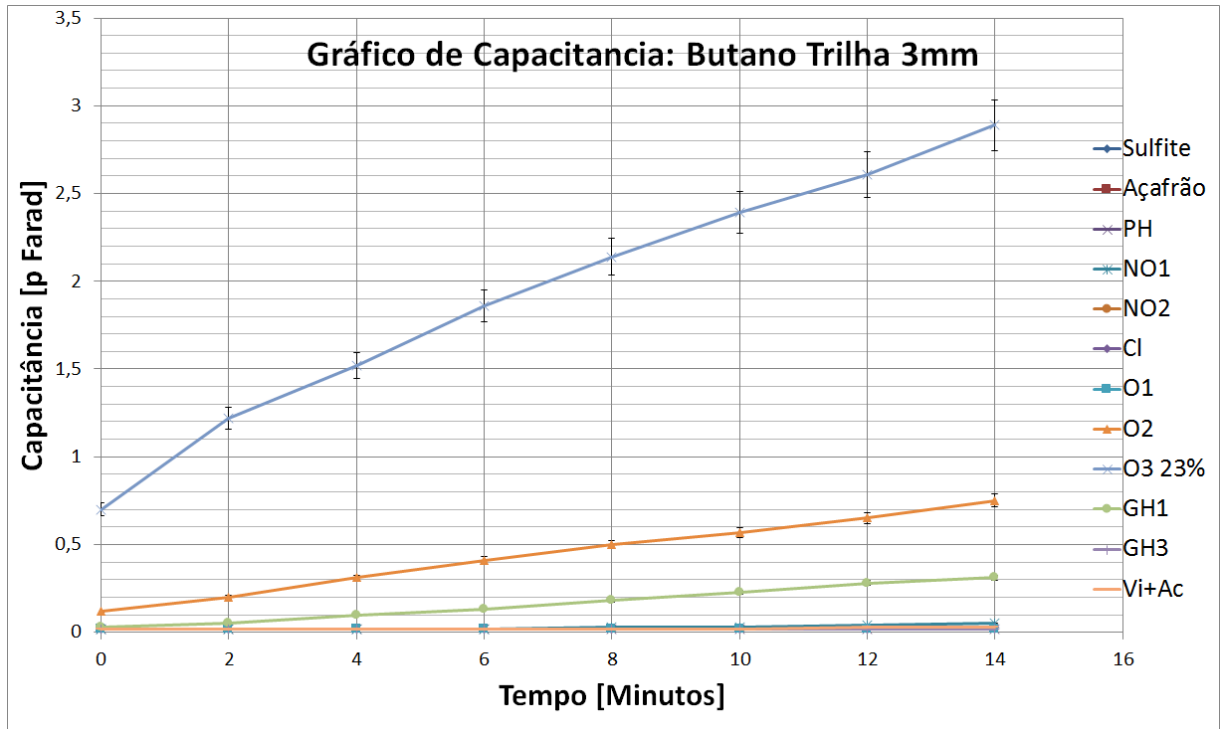
Objetivo:	Dopar o sensor interdigitado de papel sulfite para apresentar resposta à capacitância.
Material:	- Nariz eletrônico portátil. - Sensor interdigitado. - Gás butano. - Sistema de pintura (cotonete).
Dados:	Pintura do princípio ativo conforme amostras da Figura 55. Papel sulfite gramatura 75g/m ² . . NO-1 Ácido Sulfanílico + Ácido acético. . NO-2 Alfa Naftilmina + Ácido clorídrico. . Cl O-toluidina + Ácido clorídrico. . PH Azul bromotimol + Hidróxido de Sódio. . O-1 Sulfato Manganoso. . O-2 Hidróxido de Sódio + Iodeto de Potássio. . O-3 Ácido Sulfúrico. . GH-1 EDTA + Cloreto de Magnésio +Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio. . GH-3 EDTA. . Sulfite Sem nenhum tratamento. . Açafrão: Pigmento com açafrão diluído em álcool. . Vi + Ac Pigmento com açafrão diluído em vinagre.
Procedimento:	1) Montar o aparato do nariz eletrônico. 2) Pintar os sensores interdigitados com princípio ativo e deixar em repouso mínimo por 12 horas. 3) Aplicar gás butano e avaliar o sinal elétrico.
Critérios:	O melhor resultado foi obtido por meio de uma maior variação de capacitância sob a ação do gás butano.

Resultado Esperado:	Com a ativação das fibras de celulose, conseguiu-se resposta de capacitância.
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 55).
Conclusão do Experimento:	<p>Foi necessário dopar o elemento sensor de papel sulfite para obter resposta à capacitância. Alguns resultados interessantes com os eletrólitos: O-2 "Hidróxido Sódio + Iodeto de potássio", O-3 "Ácido sulfúrico" e GH-1 "EDTA + Cloreto Magnésio + Cloreto Amônio + Hidróxido Amônio".</p> <p>O papel sulfite de gramatura 75 g/m² apresentou uma deformação no processo de dopagem das fibras. A recomendação foi utilizar o papel sulfite A4 com gramatura 120 g/m². Alguns testes foram realizados e aprovados para os próximos experimentos.</p>
Comentários:	O sistema antigo de remover a tampa não era adequado, pois afetava o ambiente de monitoramento do odor.

3.3.7 Avaliação da sensibilidade dos melhores agentes dopantes do estudo 3.3.6.

Objetivo:	Avaliar a sensibilidade dos dopantes: O-2 "Hidróxido Sódio + Iodeto de potássio", O-3 "Ácido sulfúrico" e GH-1 "EDTA + Cloreto Magnésio + Cloreto Amônio + Hidróxido Amônio".
Material:	- Nariz eletrônico portátil. - Sensor interdigitado. - Sistema de pintura (cotonete).
Dados:	Pintura do princípio ativo: . O-2 Hidróxido Sódio + Iodeto de potássio. . O-3 Ácido sulfúrico. . GH-1 EDTA + Cloreto Magnésio + Cloreto Amônio + Hidróxido de Amônio.
Procedimento:	1) Montar o aparato do nariz eletrônico. 2) Pintar os sensores interdigitados com princípio ativo e deixar em repouso mínimo durante 12 horas. 3) Aplicar gás butano e avaliar o sinal elétrico.
Critérios:	$S = \frac{(C_p - C_{po})}{C_{po}} \times 100$ Cálculo da sensibilidade:
Resultado Esperado:	Sensibilidade acima de 10%.
Resultado Obtido:	Veja o quadro 3.
Conclusão do Experimento:	O princípio ativo GH-1 "EDTA + Cloreto Magnésio + Cloreto Amônio + Hidróxido Amônio" apresentou uma sensibilidade satisfatória

Figura 55: Resposta à capacitância do sensor interdigitado sob presença de gás butano com diferentes tipos de princípio ativo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quadro 3: Quadro comparativa da sensibilidade e histerese do elemento sensor (inercia do sinal) sob ação do gás butano.

RESULTADOS OBTIDOS: CAPACITANCIA sob GAS BUTANO (2 minutos)

Experimento:	Glossário:	Experimento 01	Experimento 02	Experimento 03	Experimento 04	Experimento 05	Experimento 06	Experimento 07	Experimento 08	Experimento 09
Tipo Sensor	Geometria Elemento Sensor									
Dopagem	Reagente aplicado sob as trilhas Sulfite	Sulfite Puro	Sulfite Puro	O2	O2	O3	O3	GH1	GH1	GH1
Cp0	Capacitância Inicial	0,9 pF	1,0 pF	53,5 pF	0,2 pF	330 pF	1,3 pF	9,1 pF	8,8 pF	19 pF
Delta Cp	Resposta Capacitancia sob 2 Minutos de Gas Butano	0 pF	0 pF	-4,1 pF	0 pF	31 pF	0 pF	-1,5 pF	-1,9 pF	-9 pF
Histerese	Delay até o ponto de Inflexão	0 pF	0 pF	-1,5 pF	0,4 pF	43 pF	0,1 pF	0 pF	0 pF	0 pF
Residual	Varição do Ponto de estabilização comparado Cp0	0 pF	0 pF	4,3 pF	0,4 pF	258 pF	0,1 pF	-0,1 pF	-0,5 pF	4 pF
S	Sensibilidade	0%	0%	-8%	0%	9%	0%	-17%	-22%	-47%
Laudo:	Resultado Preliminar:	Reprovado Sensibilidade	Reprovado Sensibilidade	Condicional Histerese / Residual	Reprovado Sensibilidade	Reprovado Carga Residual	Reprovado Sensibilidade	Ox	Ox	Condicional Residual

Fonte: Elaborada pelo autor.

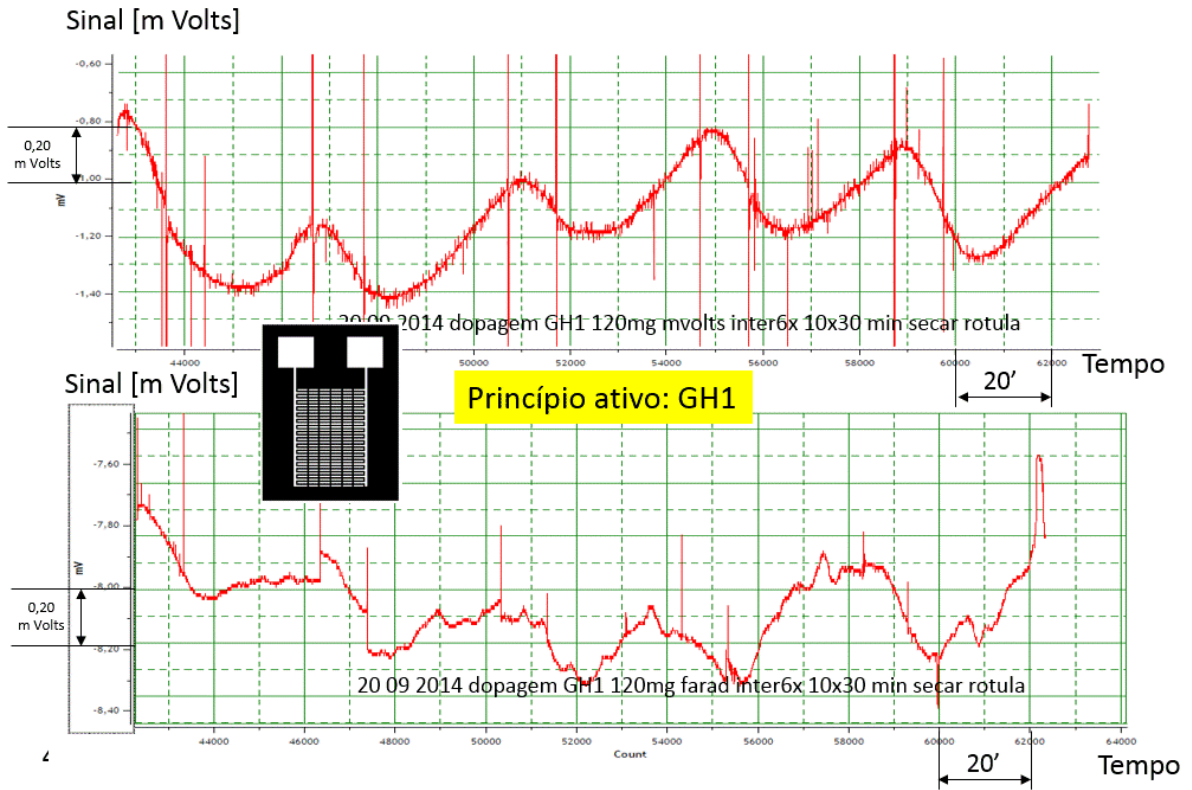
3.3.8 Avaliação da validade do tratamento do princípio ativo EDTA + Cloreto de Magnésio + Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio GH-1

Objetivo:	Avaliar a validade do tratamento do princípio ativo EDTA + Cloreto de Magnésio + Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio GH-1.
Material:	- Nariz eletrônico portátil. - Sensor Interdigitado com seis seções (experimento 8 acima).
Dados:	Pintura do princípio ativo: . GH-1 EDTA + Cloreto Magnésio + Cloreto Amônio + Hidróxido Amônio.
Procedimento:	1) Montar o aparato do nariz eletrônico.
	2) Utilizar um sensor pronto. Nesse caso, utilizou-se um de quatro meses.
	3) Aplicar gás butano e avaliar o sinal elétrico.
Critérios:	Avaliar se o sensor, após quatro meses, apresenta sinal elétrico.
Resultado Esperado:	Apresentar sinal elétrico.
Resultado Obtido:	Apresentou sinal elétrico.
Conclusão do Experimento:	A dopagem do GH-1 suportou quatro meses de durabilidade.
Comentários:	Para o futuro, um maior tempo de durabilidade deverá ser investigado.

3.3.9 Geração de diferença de potencial com sensor interdigitado padrão dopado com GH-1 (EDTA + Cloreto de Magnésio + Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio).

Objetivo:	Avaliar o sensor interdigitado padrão dopado com EDTA + Cloreto de Magnésio + Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio via medida de diferença de potencial – DDP.
Material:	<ul style="list-style-type: none"> - Nariz eletrônico portátil com rótula abre/fecha. - Sensor interdigitado dopado com EDTA + Cloreto de Magnésio + Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio. - Uso do Secar para remover umidade. - Multímetro Minipa Modelo ET 2076A: interface USB.
Dados:	<p>Banana Prata madura.</p> <p>Sensor interdigitado padrão pintura do Princípio Ativo GH-1 “EDTA + Cloreto Magnésio + Cloreto Amônio + Hidróxido Amônio”.</p>
Procedimento:	<ol style="list-style-type: none"> 1) Montar o aparato do nariz eletrônico. 2) Fazer de três a cinco ciclos de pré-aquecimento do sistema durante 20 minutos aberto e 20 minutos fechado. 3) Fazer três ciclos de 20 minutos aberto e 20 minutos fechado e registrar via sistema coletor de dados USB.
Critérios:	Avaliar a sensibilidade do sinal.
Resultado Esperado:	Geração de uma senoidal.
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 56).
Conclusão do Experimento:	O sensor interdigitado com GH-1 (EDTA + Cloreto de Magnésio + Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio) apresentou sinal de resposta de diferença de potencial.
Comentários:	Repetir o experimento para certificação de geração de Mili-volts.

Figura 56: Resposta em mili-volts e pico Faraday do sensor interdigitado padrão dopado GH-1 (EDTA + Cloreto de Magnésio + Cloreto de Amônio + Hidróxido de Amônio).



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4 OUTROS

3.4.1 Dispositivo *Off-Set* Calibração do *e-Nose*.

Objetivo:	- Em função da variação de polimerização do sensor, pode-se com esse dispositivo, ajustar o <i>Off-Set</i> e regular todas as resistências a um mesmo patamar de resistência inicial para efeito comparativo de sensores.
Material:	- <i>Tripot</i> 20 voltas de 100K até 2M Ohms.
Dados:	- Circuito interface via conector DB 29.
Procedimento:	1) Registrar o valor de voltagem do sensor. 2) Desconectar o sensor e substituir com o dispositivo simulador de resistência. 3) Ajustar o valor de voltagem do canal conforme o valor obtido no sensor. 4) Medir com o multímetro o valor da resistência do <i>tripot</i> nos terminais de cada canal. Esse valor medido foi o valor da resistência equivalente do sensor naquela condição.
Crítérios:	Não aplicável.
Resultado Esperado:	Medir o valor da resistência do sensor na condição de trabalho.
Resultado Obtido:	OK.
Conclusão do Experimento:	Com esse dispositivo (figura 57), conseguiu-se converter a curva de resposta do sensor de voltagem para resistência.

3.4.2 Calibração do Nariz Eletrônico.

Objetivo:	Calibração do Nariz Eletrônico
Material:	- Nariz eletrônico da Embrapa (<i>e-Nose</i>). - Multímetro.
Dados:	- Resistência de Ganho [Ohm]: Canal 01 = 500; Canal 02 = 1K; Canal 03 = 5K; Canal 04 = 10K e Canal 05 = 100K.
Procedimento:	<p>1) Medir a resistência ajustada [Ohm] do ganho do Nariz Eletrônico: Canal 01 = 209; Canal 02 = 985; Canal 03 = 767; Canal 04 = 702 e Canal 05 = 98,5K.</p> <p>2) Plugar uma resistência conhecida ao canal para simular o sensor e ajustar a linha de base para 400mV: Canal 01 = 10K; Canal 02 = 15K; Canal 03 = 40K; Canal 04 = 100K ; e Canal 05 = 190K.</p> <p>Observação: Utilizou-se o valor médio de resistência recomendado para cada canal, conforme ilustrado no quadro 4.</p> <p>3) Medir o valor da tensão de saída [mV]: Canal 01 = 390; Canal 02 = 399; Canal 03 = 402; Canal 04 = 401 e Canal 05 = 370.</p> <p>4) Calcular a corrente [mA] (tensão de saída dividido pela resistência simulada do sensor). Canal 01 = 0,039; Canal 02 = 0,027; Canal 03 = 0,010; Canal 04 = 0,004; e Canal 05 = 0,002.</p>
Crítérios:	Comparativo entre valores calculados e medidos. Exemplo: tensão.
Resultado Esperado:	Determinar uma curva teórica da relação resistência versus tensão.
Resultado Obtido:	Com os dados obtidos, pode-se estimar a variação de resistência do sensor, utilizando-se, como base, o valor da tensão da saída em m Volts.
Conclusão do Experimento:	A recomendação foi medir a variação de resistência do sensor em vez da variação da tensão. Essa informação traz uma melhor acuracidade nos dados do sensor.

Figura 57: Dispositivo Off-Set e Calibração do e-Nose.



Fonte: Acervo do autor.

Quadro 4: Quadro de Calibração do e-Nose. Dados: tensão de saída, PWM, resistência de ganho, cálculo da corrente etc. O potenciômetro frontal do módulo de leitura do e-Nose ajusta a resistência de ganho individualmente por canal.

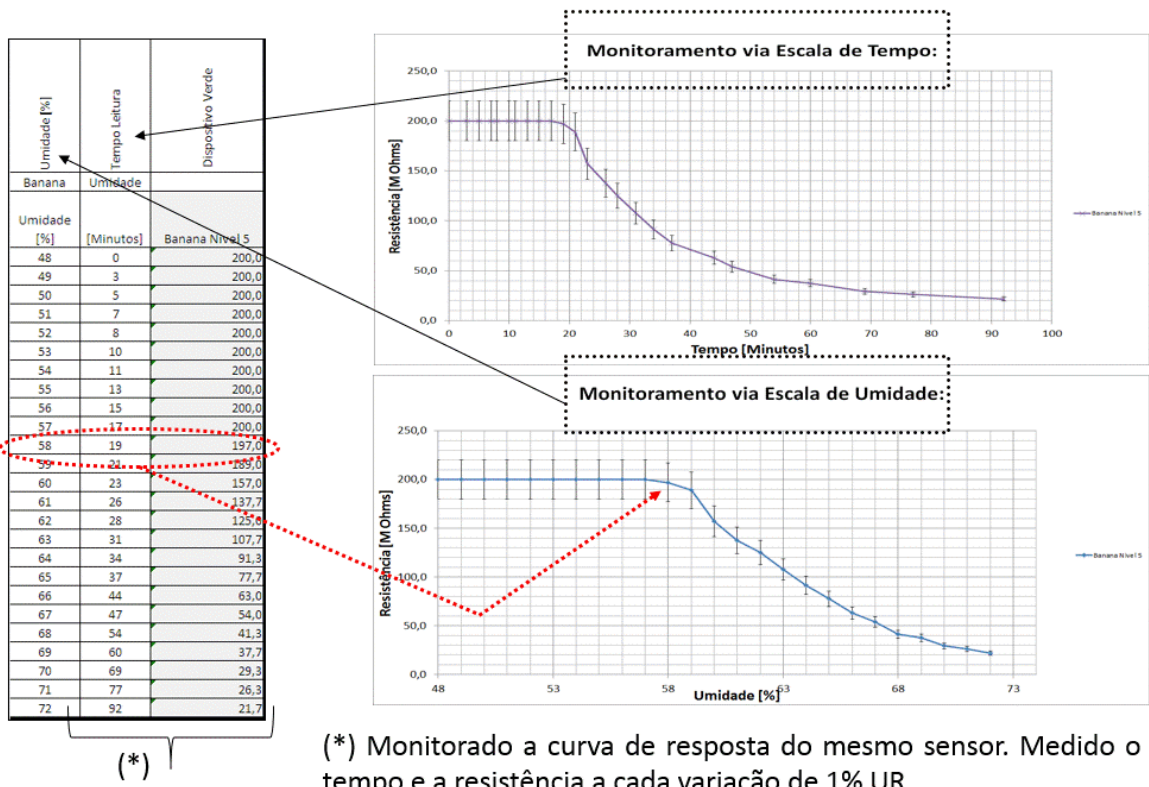
Características	Unidade	I/O	Canal 1	Canal 2	Canal 3	Canal 4	Canal 5
Regulagem Resistencia Ganho	Ohm	I	209	985	767	702	98.500
Simulador Resistencia do Sensor	Ohm	I	10.000	15.000	40.000	100.000	190.000
Linha de Base (off set)	mV	I	400	400	400	405	406
PwM (Pulse Width Modulation)	mV	I	15	38	11	12	72
Tensão de Saida 1	mV	O	390	399	402	401	370
Estimativa da Corrente do circuito [I]	mA	Cálculo	0,039	0,027	0,010	0,004	0,002
Off Set Resistencia 2 (Incremento)	Ohm	I	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Tensão de Saida 2	mV	O	430	423	413	408	376
Estimativa Tensão saída 2	mV	Cálculo	429	426	412	405	372
Calculo Variação da tensão 2	mV	Cálculo	40	24	11	7	6
Calculo Taxa tensão / resistencia 2	mV/Ohm	Cálculo	0,040	0,024	0,011	0,007	0,006
Calculo Taxa resistencia / Tensão 2	Ohm / mV	Cálculo	25	42	91	143	167
Off Set Resistencia 3 (Incremento)	Ohm	I	6.700	6.700	6.700	6.700	6.700
Tensão de Saida 3	mV	O	638	558	468	428	380
Estimativa Tensão saída 3	mV	Cálculo	651	577	469	428	383
Calculo Variação da tensão 3	mV	Cálculo	248	159	66	27	10
Calculo Taxa tensão / resistencia 3	mV/Ohm	Cálculo	0,037	0,024	0,010	0,004	0,001
Calculo Taxa resistencia / Tensão 3	Ohm / mV	Cálculo	27	42	102	248	670
Simulações:							
Estimativa Tensão Saida Maxima	mV	Referencia	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Estimativa Resistencia Total	Ohm	Cálculo	128.205	187.970	497.512	1.246.883	2.567.568
Off Set Projetado	Ohm	Cálculo	118.205	172.970	457.512	1.146.883	2.377.568
Off Set Projetado	Ohm	Referencia	120K	170K	460K	1,15M	2,4M
Calculo Taxa tensão / resistencia 4	mV/Ohm	Cálculo	0,039	0,027	0,010	0,004	0,002
Calculo Taxa resistencia / Tensão 4	Ohm / mV	Cálculo	26	38	99	249	517

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4.3 Avaliação do gráfico de coleta de dados do sensor em função do tempo e da umidade.

Objetivo:	Avaliação do comportamento do gráfico de coleta de dados do sensor em função do tempo e da umidade.
Material:	- Multímetro UNI-T modelo UT50 com fundo de escala 200M Ω . - Higrômetro analógico. - Sensor: papel sulfite com trilha 3 mm.
Dados:	- Amostra: banana Prata madura (nível 5).
Procedimento:	1) Colocar a banana dentro da câmara durante aproximadamente 90 minutos.
	2) Medir a resistência e o tempo para cada variação de 1% da umidade relativa dentro da câmara.
	3) Plotar o gráfico.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do multímetro). - Fundo de escala multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Linearização da curva.
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 58).
Conclusão do Experimento:	Houve uma similaridade da curva de resposta nos dois casos.
Comentários:	- Será necessário um equipamento de dois canais para monitorar a resistência e a umidade relativas simultaneamente. - Nos estudos com SECAR, para controlar a umidade do reservatório, a melhor base da abscissa foi o tempo.

Figura 58: Comparativo do decaimento da resistência em função do tempo e da umidade.



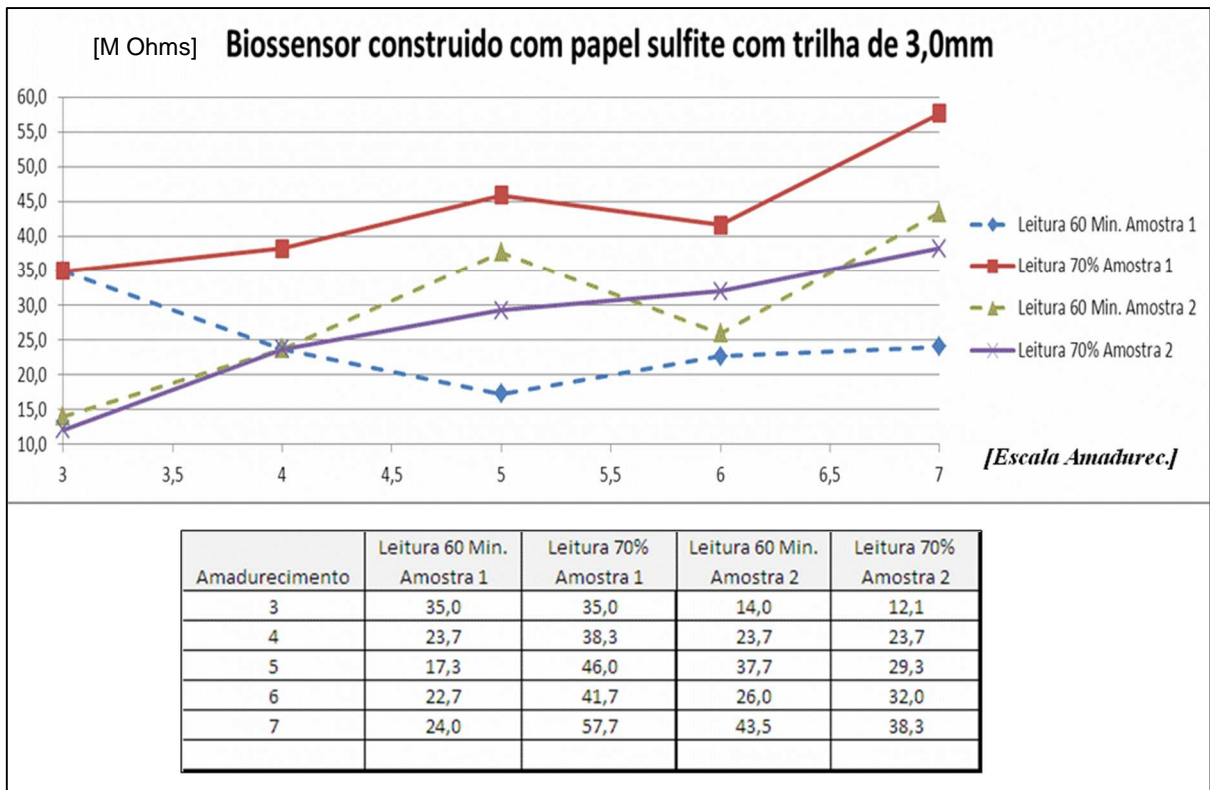
(*): Monitorado a curva de resposta do mesmo sensor. Medido o tempo e a resistência a cada variação de 1% UR

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4.4 Avaliação do gráfico de coleta de dados do sensor em função do tempo e da umidade, considerando o processo de amadurecimento da banana.

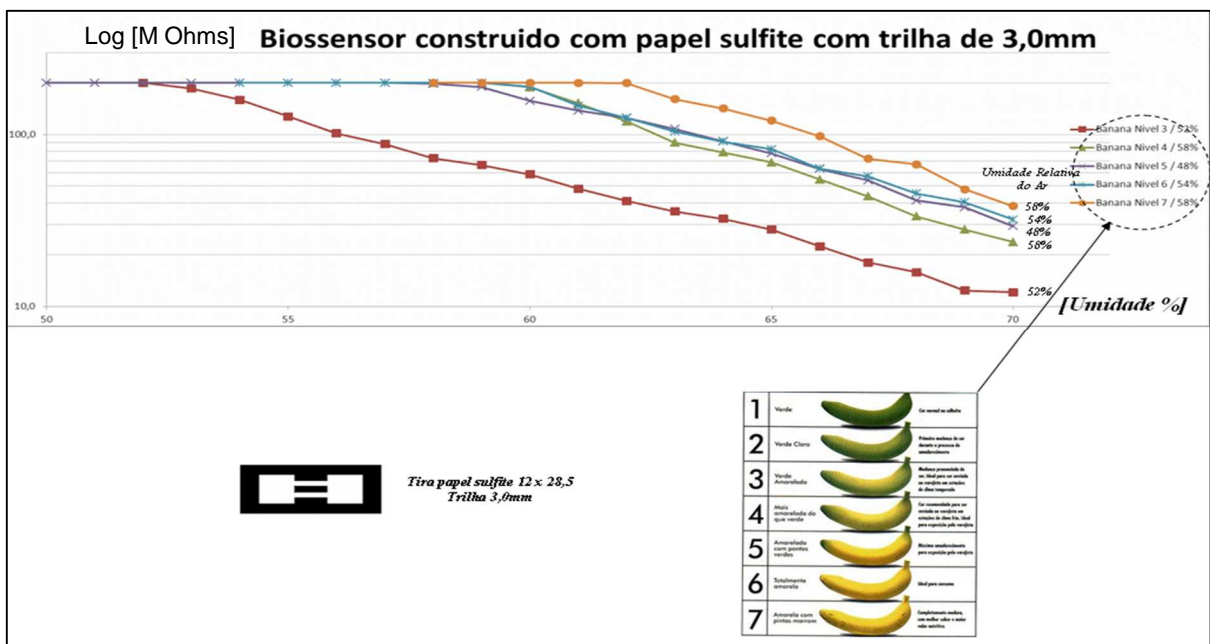
Objetivo:	Avaliação do comportamento do gráfico de coleta de dados do sensor, em função do tempo e da umidade, durante o processo de amadurecimento da banana.
Material:	- Multímetro UNI-T modelo UT50 com fundo escala 200M Ω . - Higrômetro analógico. - Sensor: Papel sulfite com trilha 3 mm.
Dados:	- Amostra: banana Prata verde (Nível 3).
Procedimento:	1) Colocar a banana verde dentro da câmara.
	2) Medir o valor da resistência para o tempo de 60 minutos. Quando atingir umidade relativa de 70%, remover a banana da câmara e deixá-la no ambiente para o processo de amadurecimento natural.
	3) Fazer o experimento com a mesma banana em função do nível de amadurecimento da fruta, conforme escala <i>Von Loesecke</i> . Serão medidos os níveis 3,4,5,6 e 7.
	4) Utilizar dois sensores trilha 3 mm. Fazer a medição do sensor 1 e, na sequência, repetir o procedimento para o sensor 2.
	5) Plotar o gráfico de variação de resistência nesses dois pontos de medição.
Critérios:	Medição de M Ohms (saída do multímetro). - Fundo de escala multímetro 200M Ω .
Resultado Esperado:	Variação da resistência em função do processo de amadurecimento da fruta.
Resultado Obtido:	Veja os gráficos (figura 59 e 60).
Conclusão do Experimento:	A leitura de resistividade com controle de umidade apresentou uma melhor correlação comparada com o controle de tempo.

Figura 59: Comparativo de quatro sensores no monitoramento de diferentes níveis de amadurecimento da banana, medido após 60 minutos de exposição e com patamar de umidade em 70%.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 60: Avaliação do decaimento da resistência em função da umidade.

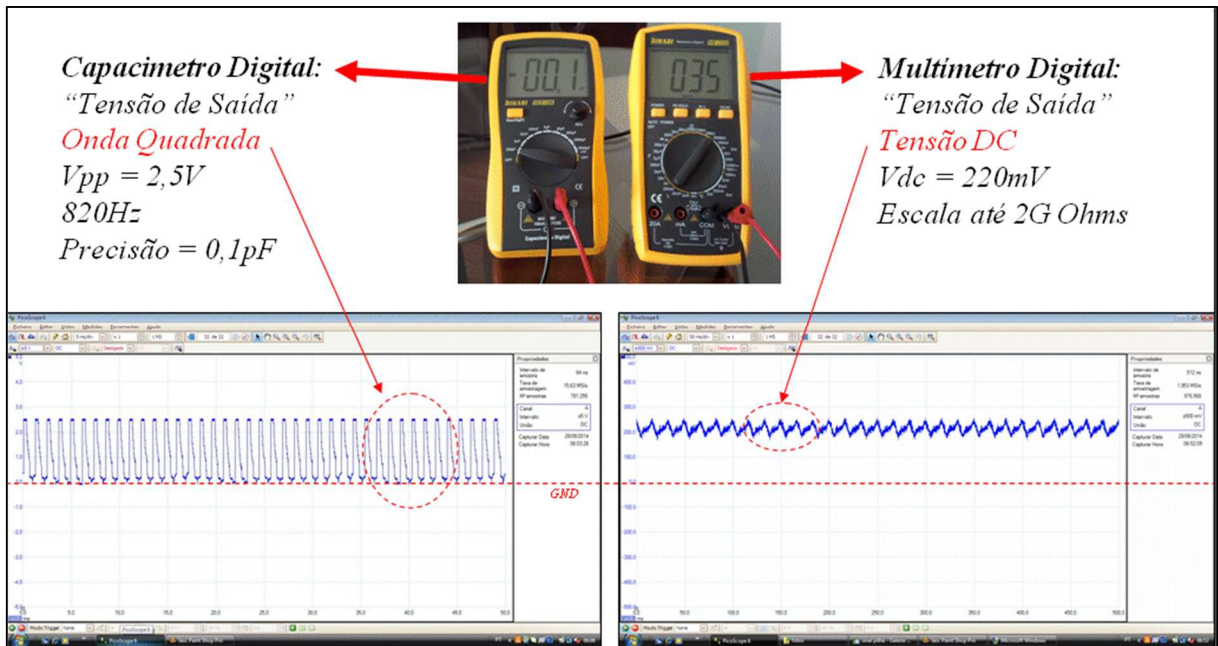


Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4.5 Avaliação do método de medição: resistência versus capacitância.

Objetivo:	Estudo do método de medição: resistência Versus capacitância. Este estudo foi conduzido para analisar uma forma alternativa para avaliação do sinal elétrico em função do processo de amadurecimento da banana.
Material:	- Capacímetro Hikari Modelo HCP 100: capacitância 0,1p F. - Multímetro Hikari Modelo HM 2080: mede a resistividade até 2.000M Ω . - Osciloscópio portátil USB Hantek 6022: avaliação do sinal do sensor.
Dados:	- Amostra: Sensor de papel sulfite.
Procedimento:	1) Montar o aparato do sistema do nariz eletrônico com o multímetro.
	2) Captar o sinal eletrônico via osciloscópio.
	3) Substituir o multímetro pelo capacímetro do aparato do sistema do nariz eletrônico.
	4) Captar o sinal eletrônico via osciloscópio.
	5) Comparar os dois sinais.
Critérios:	Comparar os dois sinais.
Resultado Esperado:	Diferença de metodologia de medição.
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 61).
Conclusão do Experimento:	Os dois métodos são totalmente diferentes. O multímetro utiliza uma tensão constante para a medição da resistência, e o capacímetro utiliza uma tensão alternada de onda quadrada para a medição de capacitância.
Comentários:	Testar o sensor de estado sólido utilizando-se de um capacímetro, em vez de multímetro.

Figura 61: Comparativo do método de medição: resistividade onda DC versus capacitância onda AC.

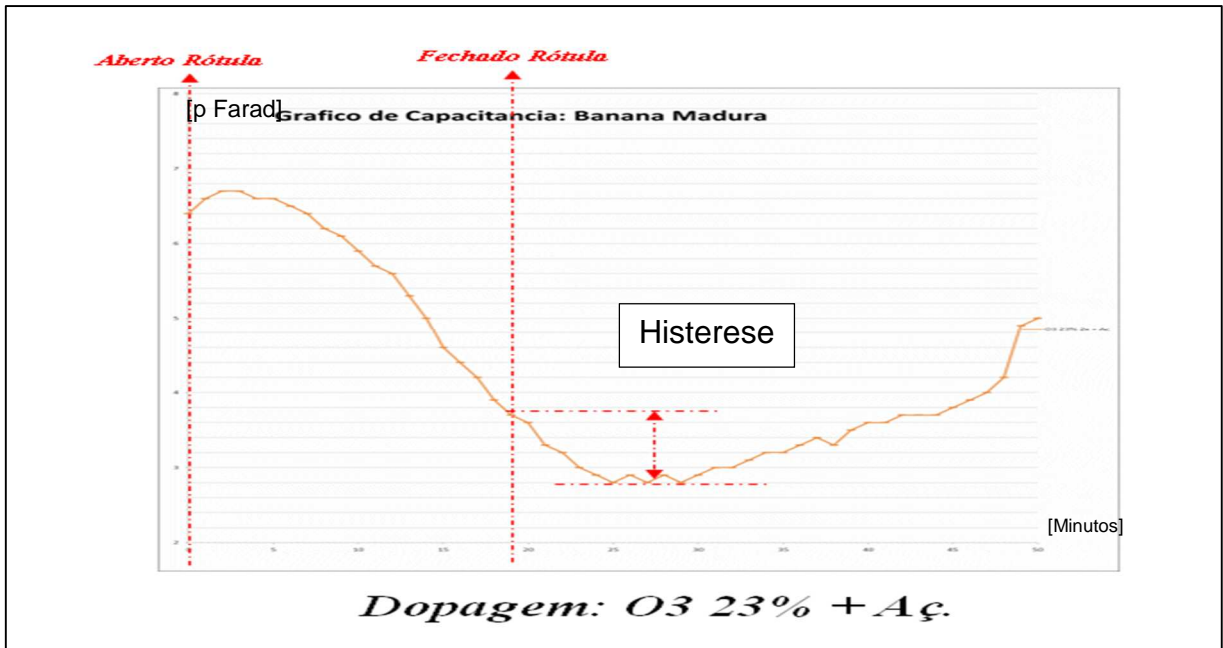


Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4.6 Método de avaliação de histerese nos experimentos capacitivos.

Objetivo:	Desenvolver um dispositivo especial visando avaliar a histerese do sinal de amadurecimento da banana, para medição de capacitância.
Material:	- Rótula Tigre 50mm. - Adaptador para tampa do reservatório. - Sistema de acoplamento de sensores com capacidade para uma a três elementos sensores.
Dados:	N/A.
Procedimento:	1) Montar o dispositivo com registro abre e fecha e acoplar ao analisador eletrônico portátil.
	2) Com o aparato montado, abrir e fechar o registro.
	3) Avaliar o sinal elétrico.
Critérios:	Avaliar a possibilidade de quantificar a histerese para os sistemas capacitivos, pois existe uma defasagem entre abrir e fechar os registros com a resposta elétrica - histerese.
Resultado Esperado:	Registrar a histerese.
Resultado Obtido:	Veja o gráfico (figura 62).
Conclusão do Experimento:	O dispositivo foi aprovado, pois apresenta um sistema simples que abre e fecha sem afetar o ambiente de monitoramento do odor da banana, conforme ilustra a figura 63.
Comentários:	O sistema antigo de remover a tampa não era adequado, pois afetava o ambiente de monitoramento do odor.

Figura 62: Histerese é o atraso do tempo de resposta necessário entre abrir e fechar a rótula e a inflexão do sinal do nariz eletrônico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 63: Dispositivo especial com rótulas de abre e fecha para avaliação de histerese.

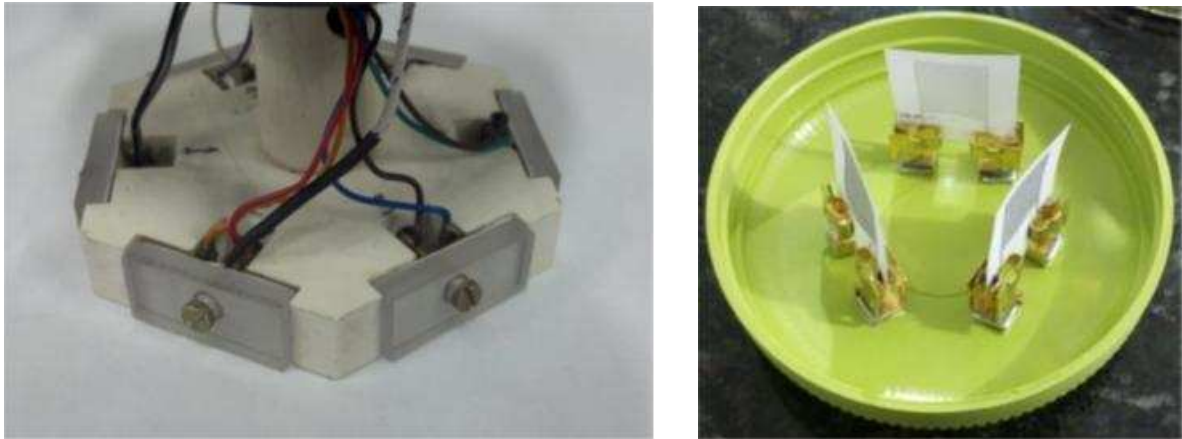


Fonte: Acervo do autor.

3.4.7 Acessórios e detalhes construtivos do nariz eletrônico portátil.

Nas figuras 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70 e 71, apresentam-se alguns acessórios e detalhes construtivos do nariz eletrônico portátil.

Figura 64: Comparativo do sistema de fixação do sensor. O sistema original apresenta um parafuso central para a fixação do sensor. O sistema portátil foi desenvolvido com um sistema de terminais de pressão.



Fonte: Acervo do Autor.

Figura 65: Foi incorporada uma resistência de 1,5W na tampa do reservatório do nariz eletrônico para manter os sensores discretos de estado sólido aquecidos em uma temperatura de aproximadamente 35°C.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 66: Sistema banho-maria com controlador de temperatura automática até 35°C. Dispositivo para compensar a variação da temperatura ambiente (verão e inverno) fora do laboratório.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 67: Dispositivo especial para injetar gás butano dentro do reservatório de medição do nariz eletrônico portátil.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 68: Tampa especial móvel do reservatório com possibilidade de montar o sensor na posição vertical e horizontal.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 69: Dispositivo com rótula abre e fecha. Fio verde foi usado para o aterramento do sistema à eventual interferência eletromagnética da manipulação da rótula.



Fonte: Acervo do Autor.

Figura 70: Multímetro com saída ótica RS232 e interface USB para registro do monitoramento *on-line* do processo de amadurecimento da banana. Também foi eficaz e preciso no monitoramento da histerese.



Fonte: Acervo do Autor.

Figura 71: Dispositivos para avaliação da umidade dentro do reservatório. (A) analógico e (B) digital, que medem simultaneamente a umidade interna e externa do reservatório.



Fonte: Acervo do Autor.

3.5 SÍNTESE: LIÇÕES APRENDIDAS

O propósito desta síntese foi extrair a essência da pesquisa, ou seja, o conceito aprendido nos experimentos executados.

- A impressão jato de tinta *InkJet* sobre o papel sulfite potencializa a sensibilidade ao sinal. Avaliou-se se a pigmentação das cores da impressora *InkJet* poderia afetar na sensibilidade ao sinal, em função do pigmento negro de fumo / anilina / cianina. De uma forma geral, a impressão *InkJet* apresenta melhor resultado à sensibilidade ao sinal, comparado com a folha de sulfite branca. O destaque foi as cores vermelha, amarela e preta.

- A impressão *laser* sobre o papel sulfite isolou a sensibilidade ao sinal. A expectativa era de utilizar a cor preta da impressão a *laser* para potencializar a sensibilidade ao sinal. Contudo, no experimento, o *toner* preto da impressão a *laser* atuou como um isolante. Essa característica de isolante vai ser interessante para limitar a área de sensibilidade do sensor. O *toner* é um material termoplástico com o óxido de ferro e o negro de fumo, que foram fundidos em altas temperaturas entre as partículas de tinta (resina) e do papel sulfite.

- Pigmentação BIO – O açafreão diluído com álcool antecipou o tempo de resposta, e o urucum diluído em óleo vegetal retardou esse tempo, comparado com o papel sulfite branco. Esse experimento também foi bastante proveitoso. Conseguiu-se dois tipos de pigmentação BIO: uma, que antecipa; e outra, que atrasa o tempo de resposta, ou seja, a alteração do tempo de resposta ao sinal.

- Houve alteração na curva do sinal, comparando-se a banana verde com a banana madura. Nesse experimento, foi possível avaliar que a curva de decréscimo de resistência estava relacionada à presença de diferentes tipos de bananas, colocadas no recipiente de medição. A variação foi de aproximadamente 30% em função dos voláteis exalados da banana.

- Obtiveram-se diferentes níveis de sinais com sensor de papel sulfite, variando-se a superfície de exposição, via alteração da geometria da trilha, utilizando-se impressão *laser*. Testou-se uma trilha com largura que variou entre 0,6 mm até 3,0mm. Com o aumento dessa largura, conseguiu-se melhorar a sensibilidade ao sinal. Nesse experimento 3.2.5, a melhor opção foi de 3,0mm.

- Na transparência PET, quando aplicado a tinta *InkJet*, também representou uma alternativa de substrato do sensor. Conseguiu-se uma amostra de uma transparência de plástico com filme de celulose para impressora *InkJet*. Na condição original, não apresentou sensibilidade ao sinal durante 60 minutos. A transparência impressa com jato de tinta preta ou amarela apresentou sinal, ou seja, a tinta aplicada à superfície da transparência propiciou uma condutividade superficial.

Porém, na transparência com a presença de umidade, o filme de celulose da transparência trincou semelhante a um vidro temperado quebrado em caquinhos, descartando-se, então, essa alternativa de substrato.

- Tanto o sensor de PANI padrão como o sensor de tira de papel celulose foram sensíveis à umidade relativa, ou seja, houve uma interferência em virtude da presença de umidade na leitura do sinal. O objetivo desse experimento foi avaliar se o sensor apresenta sensibilidade ao vapor d'água, simulando a umidade relativa. Para executar este experimento, foram colocados 83ml de água dentro do reservatório a 32°C. Tanto os sensores de PANI como a tira de celulose apresentaram sensibilidade ao vapor d'água (umidade relativa).

- Uma parcela da medição do odor da banana foi influenciada pela umidade. Foram colocados 166 gramas de Secar (desumidificador à base de Cloreto de Cálcio) dentro do reservatório com banana, para eliminar a influência da umidade. Nesse experimento, conseguiu-se monitorar a umidade, que se manteve no mesmo patamar (de 53% a 54%). O resultado da medição do sensor foi totalmente diferente das leituras convencionais: a curva de decremento de resistência foi muito menor (passou de 12MΩ para 120MΩ).

- A curva de decremento de resistência está relacionada ao grau de amadurecimento da banana mais a umidade relativa do ambiente. Nesse experimento, utilizou-se uma banana verde. O processo de amadurecimento foi supervisionado por vários dias. As duas principais variáveis foram a umidade do ambiente e o grau de amadurecimento da banana (há uma certa aceleração no tempo de resposta com o amadurecimento da fruta).

- Houve um retardo na curva de decremento da resistência, referenciando a variação da umidade (gráfico: resistência versus umidade). Nesse experimento, fez-se um comparativo de resposta da curva do sensor em função do tempo e da umidade. Para a linearização da curva, plotou-se um gráfico na escala Log; mas o resultado não apresentou melhoria significativa. O coletor automático de dados via interface USB utiliza a referência base de tempo com um canal.

Para a base de umidade, deve-se usar um dispositivo de dois canais sincronizados: um, para o sinal do sensor; e outro, para o monitoramento da umidade da câmara.

- Mesmo com a variação da umidade relativa do ambiente, conseguiu-se visualizar uma relação no decremento de resistência. Nesse experimento, utilizou-se uma banana verde. Monitorou-se o processo de amadurecimento por vários dias. A umidade relativa variou de 48% a 58% de uma forma aleatória, e, mesmo assim, conseguiu-se visualizar uma tendência na resistividade no ponto comum de 70% de umidade relativa.

- Muitos metais, como ferro, níquel, cromo, são adequados para adsorver gases. A intensidade da adsorção diminui, em geral, na ordem da sequência O₂(Oxigênio), C₂H₂(Acetileno), C₂H₄(Etileno), etc. Uns dos processos de deposição desses metais são via galvânica ou *Sputtering*, pois eles não existem na forma pura para pintar – somente na forma de sais, por exemplo, o cromato (sal) em cromo metálico via sistema eletrolítico. Li, Na e K metálico são explosivos em contato com a umidade. Nessa fase da pesquisa, não se utilizaram metais para dopagem.

- O elemento sensor sem dopagem não apresenta resposta à capacitância. Foi necessário dopar o elemento sensor de papel sulfite para se conseguir resposta à capacitância, com resultados interessantes com os eletrólitos: O-2 “Hidróxido Sódio + Iodeto de potássio”, O-3 “Ácido sulfúrico” e GH-1 “EDTA + Cloreto Magnésio + Cloreto Amônio + Hidróxido Amônio”.

- Para monitorar a histerese, desenvolveu-se um dispositivo de teste especial para o monitoramento da curva de histerese com rótula acoplada. Nesse mesmo experimento, ocorreu um *off-set* na curva de resposta do sensor, que foi considerada um fenômeno de capacitância residual.

- As principais substâncias voláteis que exalam odores são as aminas, álcoois, cetonas e compostos aromáticos. A amina apresenta um cheiro de peixe podre; o álcool apresenta um cheiro de fermentação; a cetona apresenta um cheiro de

removedor de esmalte; e o aromático, um cheiro bom, adocicado. O etileno e a umidade são inodoros.

- No processo de amadurecimento da banana, a principal substância volátil exalada é o etileno, uma substância inodora, gerada pela quebra do polissacarídeo em frutose. A umidade ou vapor d'água exalado também não apresenta odor.

- A multidisciplinaridade foi um fator primordial para a evolução dos experimentos, pois se obteve uma conexão direta entre a Biologia, a Química e Engenharia Elétrica.

- Um dos grandes entraves do sensor discreto de estado sólido, de baixo custo, para o monitoramento do odor, foi a própria condição intrínseca do processo de amadurecimento das frutas. De um modo geral, as frutas exalam gases, por exemplo, o etileno, no processo de maturação da banana. Mas esse processo não está ligado somente ao estágio de maturação, mas sim à composição entre esse estágio e as condições ambientais de temperatura ambiente e umidade relativa do ar.

Outro ponto crucial na pesquisa: as bananas são produtos naturais e “transpiram” dentro da câmara de leitura de odor do nariz eletrônico, alterando a umidade relativa do ar daquele ambiente restrito. Uma solução foi desenvolver um sensor que seja imune à variação de umidade, que não é o caso do sensor discreto de estado sólido, em desenvolvimento. Nos experimentos realizados, tanto o sensor via PANI (referência) como o sensor via papel sulfite apresentam a mesma característica de variação de sinal elétrico, em função da umidade relativa. A alternativa foi buscar meios para manter esses parâmetros sob controle, graças a processos como o banho-maria, para controlar a temperatura, e o desumidificador, para controlar a umidade relativa. O controle será necessário para buscar a repetibilidade dos resultados.

4 CONCLUSÃO

É uma rota promissora o sensor de estado sólido, fabricado com papel sulfite, para o reconhecimento de gás exalado no processo de maturação da banana, utilizando-se de uma solução via biológica em vez da inspeção visual humana tradicional, embora ainda existam alguns desafios, como melhorar o aspecto da interferência gerada pela umidade.

Foi possível uma fabricação simples, de baixo custo e descartável de um sensor de papel sulfite para o monitoramento de gases exalados no processo de amadurecimento da banana.

O sensor discreto de estado sólido consiste de um substrato de papel sulfite, gramatura 120 g/m², uma máscara via impressão *laser*, e dopado com um eletrólito. O conceito utilizado no desenvolvimento do sensor foi eliminar o eletrodo condutor interdigitado e substituí-lo por uma trilha condutora via dopagem do papel sulfite, impregnando com um eletrólito que “transforma” a fibra de celulose em um condutor elétrico sob a ação de gás.

Os principais aspectos da pesquisa:

O processo de fabricação do sensor consiste em preparar uma máscara com imagem negativa das trilhas e dopar a superfície com um eletrólito:

Máscara:

Processo: impressão da trilha (Ilustração na figura 25, página 28).

Substrato: papel sulfite A4 gramatura 120 g/m².

Máscara: impressão da imagem negativa da máscara (utilizou-se uma impressora Xerox *Phaser* 3040).

Camada ativa (eletrólito):

Princípio ativo: solução iônica (exemplos: Cloreto de Magnésio, Iodeto de Potássio, Hidróxido de Cálcio entre outros).

Pintura: utilizado um cotonete para distribuir a solução iônica sobre a superfície aparente da fibra de celulose do papel sulfite.

Secar: durante 12 horas, à temperatura ambiente.

Princípios do funcionamento do sensor: adsorção, ou seja, interação do gás com o eletrólito (princípio ativo), depositado nas fibras de celulose, na superfície do papel sulfite. Exemplos de alguns princípios ativos utilizados: Cloreto de Magnésio, Iodeto de Potássio e Hidróxido de Sódio. Uma técnica para aumentar a superfície da ação do princípio ativo foi a utilização de geometrias de trilhas em formato de dedos, chamada de interdigitado.

Máscara: o desafio para o desenvolvimento da máscara foi obter um processo simples e de baixo custo, que isole uma região eletricamente e que também delimite a atuação do princípio ativo. Essa característica foi obtida com o uso de uma impressora a *laser*. O *toner* preto atuou como um isolante, recobrando as fibras de celulose com uma resina de material termoplástico, pois a impressora funciona com alta temperatura e faz com que a tinta termoplástica seja “queimada”, de modo a não haver “fusão” entre as partículas de tinta e a superfície do papel sulfite. Para a impressão da geometria invertida da máscara, foi necessário criar uma geometria no computador, por exemplo, um *software PaintBrush* (Microsoft) e imprimi-la na folha de papel sulfite. No verso do papel, também foi feita uma impressão *laser*, que manteve 100% recoberto a superfície do papel sulfite, visando isolar essa região. Pode-se destacar que a geometria da máscara influencia no desempenho do sensor, por exemplo, para medição de resistência. Para isso, a recomendação foi uma trilha contínua, e para medição de capacitância, sugeriu-se usar uma trilha interdigitada segmentada. Pesquisou-se também o processo de fabricação de um eletrodo interdigitado via técnica de plasma. Porém, essa frente de pesquisa foi abortada em função da complexidade e do alto custo do processo produtivo.

Estimativa de custo: para a fabricação do sensor, foram necessários somente uma impressora *laser* – ou até mesmo imprimir em uma papelaria (R\$ 0,15 por folha) –, papel sulfite A4 gramatura 120 g/m² (R\$ 0,09 por folha), com capacidade de impressão de 30 sensores, um cotonete para pintura (R\$ 0,05) e uma caixa de camada ativa (R\$ 16,00 para cada 15ml). Ou seja, o custo de fabricação de um sensor discreto de estado sólido, em papel sulfite, para o monitoramento de voláteis exalados pela banana, estará na ordem de R\$ 0,02 por unidade.

Instrumentação: nesta pesquisa, desenvolveu-se também um nariz eletrônico portátil, de baixo custo, com possibilidade de registro *on-line* dos dados, para incorporar aparatos usados na avaliação da histerese com válvulas do tipo rótula, um controle de temperatura com sistema banho-maria e um controle de umidade com sistema de desumidificador SECAR (Cloreto de Cálcio). O sistema eletrônico portátil consiste de um instrumento de interface USB para registro dos dados conjugado com um multímetro e/ou um capacitômetro para captação de sinal do sensor discreto de estado sólido.

Objetivos alcançados no projeto:

- Ser fabricado em papel sulfite → Em ordem.
- Monitorar o processo de amadurecimento da banana → Em ordem com a restrição, à interferência da umidade.
 - Baixo custo (entre R\$ 0,01 a R\$ 0,09) → Em ordem.
 - Descartável → Em ordem.
 - Estratégia: buscar recursos do cotidiano para a produção do sensor → Em ordem.
- Características importantes de um elemento sensor: sensibilidade, repetibilidade e reversibilidade --> Em ordem: sensibilidade e reversibilidade, com restrição à repetibilidade devido à interferência de umidade.
 - Para a caracterização do sinal do sensor, utilizou-se o equipamento *e-Nose*, desenvolvido pela Embrapa Instrumentação, e um sistema alternativo portátil de monitoramento do sinal via equipamentos eletrônicos, como multímetros e/ou capacitômetros → Em ordem.

5 PERSPECTIVA DE FUTURO

O nariz eletrônico é um aparato composto por um sistema eletrônico de medição que funciona em conjunto com um sensor gerador de um sinal elétrico por meio da interação com vapores de substâncias voláteis.

Recomenda-se que o sensor discreto de estado sólido para o monitoramento da fruta deva ser comercializado e integrado ao módulo eletrônico, por exemplo, de reconhecimento automático do nível de amadurecimento da banana. Esse nariz eletrônico portátil deverá ser um dispositivo compacto, com algoritmo especial, para reconhecer algumas funcionalidades, como a opção de colheita ou de comercialização, com níveis de maturação da banana, por meio de um sinal luminoso simples: a cor amarela significa que ainda não é o momento da colheita ou da comercialização; a verde representa a condição adequada de colheita ou comercialização; e a vermelha sinaliza que a banana já está imprópria para a colheita ou comercialização. Esse produto ainda não foi desenvolvido.

É patenteável a invenção que atenda aos requisitos de novidade, atividade inventiva e aplicação industrial. Outro aspecto importante para a aplicação de uma patente é que a invenção não seja de domínio público. O tema “patente” já está em análise junto ao grupo de inovação da UFSCar, que irá auxiliar na sua aplicabilidade ou não.

A pesquisa desse sensor discreto de estado sólido foi focada somente no processo de amadurecimento da banana, utilizando-se, para isso, das lições aprendidas para avaliar algumas aplicações agropecuárias em outras frutas, no leite, em hormônios, etc.

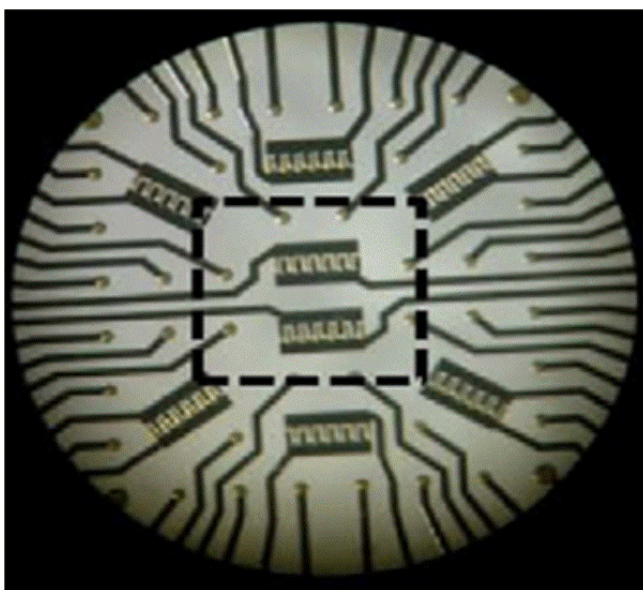
Outra ideia para comercialização do sensor é desenvolver um CHIP (conjunto de sensores miniaturizados) com diferente geometria de trilha e dopagem, conforme ilustra o esquema da figura 72. Essa configuração dará uma flexibilidade para reconhecer diferentes odores em um mesmo sensor, inclusive uma composição em série e paralelo para aumentar a sensibilidade.

A validade do princípio ativo poderá ser um limitante. Após quatro meses, os testes e a durabilidade do tratamento da camada não perderam a sua efetividade até o momento.

Uma oportunidade é a continuidade da pesquisa, via Pós-Doutorado, como pesquisador voluntário, sem vínculo empregatício ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física da UFSCar – Grupo de Pesquisa de Materiais e Dispositivos (GMD) – para complementar os estudos experimentais, pesquisar novos princípios ativos para funcionalização das fibras de celulose e para melhorar o processo de pintura da camada ativa, que foi desenvolvida com pintura manual via cotonete.

Uma oportunidade é colocar o princípio ativo no reservatório *BULK* de uma impressora *InkJet* e imprimir na superfície do papel sulfite. Esse processo irá garantir a uniformidade da aplicação do princípio ativo. Para a comercialização do produto, ainda temos que iniciar a segunda fase da pesquisa, que consiste em desenvolver um módulo eletrônico, de baixo custo, portátil e com um algoritmo apropriado, apresentando o resultado do monitoramento do odor da banana na escala *Von Loesecke*, ou simplesmente em *leds* indicativas na cor amarela, verde e vermelha, conforme descrito acima, para orientar o produtor na decisão do melhor momento para a colheita.

Figura 72: Proposta de sensor com várias trilhas e dopagem multifuncional.



Fonte: HSIN-YI LAI, 2015.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11003**: Tintas - Determinação da aderência. Rio de Janeiro, 2009. 13 p.

ÁDAMO PORTO GAMA. **Cromatografia**. Disponível em: <<http://adamogama.blogspot.com.br/2012/07/cromatografia.html>>. Acesso em: Janeiro 2015.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 3. ed. São Paulo: Artmed Editora S/A, 2005. 965p.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico – Química**. Volume 3 - 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros técnicos e científicos editora S/A, 2002. 279p.

BALTAZAR. **Curiosidades da banana**. Disponível em: <<http://www.baltazarbananas.com.br/curiosidades.htm>>. Acesso em: Janeiro 2015.

BERKELEY LAB SCIENTISTS. **A supercharged metal-ion generator**. Disponível em: <<http://newscenter.lbl.gov/2009/01/28/a-supercharged-metal-ion-generator/>>. Acesso em: Janeiro 2015.

CHIEBAO, H. P. **Perfis de compostos voláteis de bananas submetidos a diferentes tratamentos pós-colheita e suas correlações com e expressão diferencial dos receptores de etileno**. São Paulo, 2013. 101p. Tese (Doutorado em ciência dos alimentos) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

COOPER, J.; CASS, T. **Biosensors a practical approach**. 2. ed. London: Oxford University Press, 2004. 240p.

CRUESP. **Língua polivalente**. Disponível em: <<http://www.cruesp.sp.gov.br/?p=5023>>. Acesso em: Janeiro 2015.

FRADEN, J. **Handbook of modern sensors physics, designs and applications**. 3. ed. California: AIP Press, 2003. 589p.

GORTON, L. **Biosensors and modern biospecific analytical techniques**. Netherlands: Elsevier, 2005. 626p.

HERRMANN JR., P.S.P. et al. **Sistema eletrônico para leitura e aquisição de dados de sensores descartáveis, aplicáveis à detecção de voláteis, desenvolvido com filmes finos de poli-anilinas condutoras**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2007. 3p. Comunicado Técnico Embrapa - ISSN 1517-4786.

HERRMANN JR., P.S.P. et al. **Aplicação da técnica de formação de trilhas com grafite e polímeros, nanofibras, e oligômeros condutores para obtenção de sensores descartáveis**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2006. 29 p. Boletim de pesquisa e desenvolvimento - ISSN 1678-0434.

HSIN-YI LAI. **Multifunctional electrode array chip for simultaneously neural-electrical and neural-chemical recordings.** Disponível em: <<http://hsinyilai.blogspot.com.br/>>. Acesso em: Janeiro 2015.

LIMA; O. S. et al. **Amadurecimento de frutos de bananeira 'PC0101' e 'TM2803' armazenados em temperatura ambiente.** Bahia: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2013. 1 p. 7ª Jornada Científica.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. **Sensor flexível cria câmera digital que imita retina.** Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=sensor-flexivel-cria-camera-digital-que-imita-retina#.VjS9iM9Viko>>. Acesso em: Janeiro 2015.

MANZOLI, A. et al. **Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness.** São Carlos – SP, 2011. 10 p. Journal Sensors.

MANZOLI, A. et al. **Arranjo de sensors de gás com polianilina como camada ativa usado em nariz eletrônico para monitoramento de maturação de banana,** Rede Agro-Nano. São Carlos – SP, 2012. 5 p. Anais Workshop.

NASCIMENTO JR., B. B. et al. **Diferenças entre bananas de cultivares prata e nanicão ao longo do amadurecimento:** características físico-químicas e compostos voláteis. Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, 2008. 10p. Artigo ISSN 0101-2061

NEWS MEDICAL. **Thermo fisher scientific lança novo triplo quadrupolo de gás sistema de espectrometria de cromatografia de massa.** Disponível em: <<http://www.news-medical.net/news/20110607/12294/Portuguese.aspx>>. Acesso em: Janeiro 2015.

PALLÀS-ARENY, R.; WEBSTER, J. G. **Sensors and signal conditioning.** 2. ed. Canada: A Wiley-Interscience Publication, 2000. 587p.

QUERSHI, A. et al. **A novel interdigitated capacitor based biosensor for detection of cardiovascular risk marker.** Turkey, 2009. 6 p.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Bioelectronic nose sniffs out odours.** Disponível em: <http://www.rsc.org/Publishing/ChemTech/Volume/2006/8/bioelectronic_nose.asp>. Acesso em: Janeiro 2015.

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.** Erechim, 2009. 112p. Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) – Universidade regional Integrada do alto Uruguai e das missões, Erechim, 2009.

STEFFENS, C. et al. **Aplicação de sensores de gases de baixo custo recobertos com filmes finos de polianilina na observação do amadurecimento da banana prata.** São Carlos - SP: Embrapa Instrumentação, 2009. 16 p. Publicação - ISSN 1518-7179

STEFFENS, C. **Desenvolvimento de microcantilever funcionalizado com polímero condutor para a detecção de compostos orgânicos voláteis e umidade relativa.** 2012. 192 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

STEFFENS, C. et al. **Low cost sensors developed on paper patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO₂.** Erechim: Synthetic Metals, 2009. 4 p. Journal Elsevier.

TIGGEMANN, L. et al. **Aplicação de nariz eletrônico na detecção de aromas em indústria alimentícia.** São Carlos – SP: Embrapa, 2013. 5 p. Anais Workshop – ISSN 2175-8395.

UFPI. **Notícias:** Novo equipamento multiusuário é instalado no Departamento de Física. Disponível em: < <http://www.ufpi.br/noticia.php?id=17362>>. Acesso em: Janeiro 2015.

VARNAMKHAJASTI, M. G.; MOHTASEBI, S. S.; SIADAT, M. **Biomimetic-based odor and taste sensing systems to food quality and safety characterization.** Tehran: Elsevier, 2010. 11 p. Journal food of engineering.

VENANCIO, E. C. et al. **Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, “throw-away” sensors.** Philadelphia: Synthetic Metals, 2007. 11 p. Journal Elsevier.

GLOSSÁRIO

Amperométrico	Medição da corrente elétrica que flui quando um potencial é aplicado entre dois eletrodos.
CHIP	Conjunto de sensores miniaturizados.
<i>e-Nose</i>	Nariz Eletrônico.
<i>Etching</i>	Ataque químico.
<i>Headspace</i>	Espaço livre entre o objeto e a tampa, com sensores do <i>e-Nose</i> (câmara).
<i>Led</i>	Diodo emissor de luz.
<i>Off-Set</i>	Alinhar / Ajustar.
<i>On-line</i>	Em tempo real.
Plasma	Processo de ionização de partículas via aplicação campo elétrico.
<i>Sputtering</i>	Pulverização catódica.
<i>Stakeholders</i>	Parte interessada no projeto.
<i>Tripot</i>	Resistência variável.