

Aplicação de Sensores de Gases de Baixo Custo Recobertos com Filmes Finos de Polianilina na Observação do Amadurecimento da Banana Prata



ISSN 1518-7179

Setembro, 2009

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

***Documentos*47**

Aplicação de Sensores de Gases de Baixo Custo Recobertos com Filmes Finos de Polianilina na Observação do Amadurecimento da Banana Prata

Clarice Steffens
Alexandra Manzoli
Rafaella Takehara Paschoalin
Fernanda Castilhos Corraza
Jose Vladimir de Oliveira
Paulo Sérgio de Paula Herrmann

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane
Capa: Clarice Steffens
Editoração eletrônica: Manoela Campos

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

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

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária

-
- S817a Steffens, Clarice
Aplicação de sensores de gases de baixo custo recobertos com filmes finos de polianilina na observação do amadurecimento da banana prata. / Clarice Steffens, Alexandra Manzoli, Rafaella Takehara Paschoalin, Fernanda Castilhos Corraza, Jose Vladimir de Oliveira, Paulo Sérgio de Paula Herrmann. - São Carlos, SP : Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009. 16 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, ISSN 1518-7179; 47).
1. Sensores de gás. 2. Fluido pressurizado. 3. Polianilina. 4. Nariz eletrônico. 5. Amadurecimento de banana prata. 6. Instrumentação. I. Manzoli, Alexandra. II. Paschoalin, Rafaella Takehara. III. Corraza, Fernanda Castilhos. IV. Oliveira, Jose Vladimir de. V. Herrmann, Paulo Sérgio de Paula. VI. Título. VII. Série.

CDD 21 ED 681.763

© Embrapa 2009

Autores

Clarice Steffens

Engenharia de Alimentos, M. Sc. em Engenharia de Alimentos,
bolsista de pesquisa e desenvolvimento da Embrapa
Instrumentação Agropecuária,
C.P. 741, CEP 13560-970,
São Carlos (SP),
clarice@cnpdia.embrapa.br

Alexandra Manzoli

Química, Ph. D. em Química Analítica,
bolsista de pesquisa e desenvolvimento da Embrapa
Instrumentação Agropecuária,
C.P. 741, CEP 13560-970,
São Carlos (SP),
alexandra@cnpdia.embrapa.br

Rafaella Takehara Paschoalin

Farmácia, graduação, estagiária da Embrapa
Instrumentação Agropecuária,
C.P. 741, CEP 13560-970,
São Carlos (SP),
rafa_rrtp@hotmail.com

Fernanda Castilhos Corraza

Engenharia Química, Doutorado em Engenharia Química,
Professora da Universidade Federal do Paraná,
Curitiba, PR, fer.corazza@gmail.com

Jose Vladimir de Oliveira

Engenharia Química, Dr.,

Professor da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai

e das Missões Campus de Erechim,

Erechim, RS,

vladimir@uricer.edu.br

Paulo Sérgio de Paula Herrmann

Engenharia Elétrica, Ph.D. em Química (Físico-Química),

Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária,

C.P. 741, CEP 13560-970,

São Carlos (SP),

herrmann@cnpdia.embrapa.br

Apresentação

O interesse no desenvolvimento de novos sensores para a indústria, agricultura e meio ambiente, entre outros, tem aumentando consideravelmente. A sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão e resposta rápida são parâmetros fundamentais para seu desenvolvimento. A utilização de polímeros orgânicos condutores como materiais ativos e transdutores em sistemas químicos e biológicos têm levado ao aumento da sensibilidade e seletividade dos sensores fabricados. Além disso, a facilidade de síntese e o baixo custo de desenvolvimento justificam o uso dos polímeros condutores em sistemas de detecção de voláteis.

Com vistas à minimização das perdas de produção e preservação das características originais dos frutos tem como à otimização dos custos de logística, é relevante determinar o momento oportuno para a realização da colheita. De modo geral, a seleção do grau de maturação adequado para a colheita é de suma importância, pois, frutos fisiologicamente imaturos terão o seu amadurecimento comprometido, ao passo que os frutos colhidos em estágio de maturação mais avançado são mais susceptíveis a doenças e se deterioram mais rapidamente. A banana, como um fruto climatérico, apresenta uma ascensão respiratória de etileno, a qual marca o início do amadurecimento.

Deste modo, técnicas de baixo custo que identifiquem o ponto ótimo de colheita estão sendo estudadas e aprimoradas com objetivo de garantir e resguardar a manutenção dos atributos de qualidade dos frutos e aumentar a competitividade, ao reduzir custos de transporte. Uma alternativa atraente para a determinação do estado de maturação de frutas consiste na detecção de espécies químicas, como compostos orgânicos voláteis, por meio de sensores de gases que utilizam polímeros condutores como camada ativa. Nesses, a resistência elétrica é alterada devido à interação química existente entre o gás emanado, durante o amadurecimento, e o polímero condutor. Esse trabalho apresenta os resultados da avaliação desses sensores na observação do amadurecimento da banana prata.

Álvaro Macedo da Silva
Chefe Geral

Sumário

1. Introdução	9
2. Procedimento Experimental	10
Materiais	10
Métodos	10
3. Resultados e Discussão	12
Espectros de UV-Visível	12
Resposta dos Sensores em Nariz Eletrônico	13
4. Conclusões	15
Referências	15

Aplicação de Sensores de Gases de Baixo Custo Recobertos com Filmes Finos de Polianilina na Observação do Amadurecimento da Banana Prata

Clarice Steffens
Alexandra Manzoli
Rafaella Takehara Paschoalin
Fernanda Castilhos Corraza
Jose Vladimir de Oliveira
Paulo Sérgio de Paula Herrmann

1. Introdução

Pressionada pela crescente competitividade no mercado globalizado, a indústria alimentícia necessita aperfeiçoar continuamente os seus produtos visando produtividade e qualidade. Neste contexto, é forte a demanda pelo desenvolvimento de sensores capazes de monitorar a qualidade durante os processos envolvidos na cadeia produtiva do setor, em particular na produção, de forma automática e confiável. A avaliação e o monitoramento de frutas, tanto no processo de produção e durante o seu armazenamento são de extrema importância para aumentar e garantir sua qualidade (GÓMEZ et al., 2008; PATHANGE et al., 2006).

A produção mundial de frutas aumentou 26% entre as duas últimas décadas, levando em conta à média dos triênios de 1993/95 e 2003/05, segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2008). Um dos principais fatores para esse desempenho foi o aumento da demanda por alimentos saudáveis, ricos em vitaminas e sais minerais. Com isso, a receita mundial com a exportação de frutas cresceu 62% no período de 10 anos analisado. Tal salto foi resultado da abertura de novos mercados consumidores, da maior rapidez nos meios de distribuição, permitindo a entrega de um produto de qualidade e sem danos, e com preços atrativos (SILVA e VITTI, 2007).

Entretanto, o índice de perdas durante a pré-colheita e o armazenamento destes alimentos ainda é muito elevado resultando em produtos impróprios para o consumo humano. Portanto, a seleção do grau de maturação adequado para a colheita é de suma importância para a armazenagem e garantia de sua qualidade.

Os métodos utilizados atualmente com essa finalidade são métodos destrutivos como a medição de pH, a penetrometria, conteúdo de açúcares e a ressonância magnética, entre outros (LIOBET et al., 1999). Uma alternativa para realizar este controle de qualidade é o monitoramento da emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) durante o processo de amadurecimento utilizando dispositivos eletrônicos (CASALINUOVO et al., 2006). O nariz eletrônico é um instrumento que compreende um conjunto de sensores e um sistema de reconhecimento padrão, capaz de reconhecer odores simples ou complexos (GARDNER et al., 1995).

Os sensores disponíveis no mercado são fabricados com semicondutores inorgânicos, como o óxido de estanho. Apesar desses sensores serem baratos, eles são pouco seletivos. Com isso, novas alternativas vêm sendo investigadas na área de sensores, em particular de gases, e nesse contexto moléculas orgânicas têm sido exploradas, dentre as quais se destacam os polímeros condutores (GUISEPPI-ELIE et al., 1998). Estes apresentam alta sensibilidade, reversibilidade e pequeno tempo

de resposta, mensurando-se a variação da condutividade elétrica em função do aumento ou da redução da concentração de gás que se deseja medir à temperatura ambiente (BAI e SHI, 2007; HARSÁNYI, 2000).

Dentre os polímeros condutores, a polianilina tem recebido grande atenção nos últimos anos devido à sua estabilidade química em condições ambientes, facilidade de polimerização, dopagem e processabilidade, além do baixo custo, viabilizando várias aplicações tecnológicas, fazendo com que este polímero seja economicamente atraente.

As técnicas comumente utilizadas na elaboração destes sensores com o polímero condutor resultam em um filme polimérico não-uniforme, em relação à morfologia e à distribuição de tamanho das partículas formadoras do filme. Tais peculiaridades implicam em alterações no desempenho do sensor, diminuindo sua estabilidade, sensibilidade e reprodutibilidade. Assim, o desenvolvimento de um sensor com uma técnica que permita a obtenção de um filme polimérico uniforme resultará em um aumento das características citadas acima, as quais são desejáveis na atuação de qualquer sensor (LEVIT et al., 2002; TEPPER e LEVIT, 2000). A utilização de fluidos supercríticos ou pressurizados na formação de nanopartículas para a formação dos filmes finos apresenta grande potencial para superar esta dificuldade, pois permite o controle de distribuição de tamanhos e morfologia das partículas formadas (STEFFENS et al., 2009).

Neste trabalho foram desenvolvidos eletrodos interdigitados utilizando a técnica de formação de trilhas. Estes eletrodos foram recobertos com uma camada de polímero condutor usando diferentes métodos: polianilina dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) depositada por precipitação assistida por fluido pressurizado e também por meio da polimerização *in-situ* de polianilina dopada com ácido clorídrico. A sensibilidade e a reversibilidade destes sensores em ambiente de nitrogênio e o amadurecimento da banana prata (*Musa SP*) foram avaliados utilizando um sistema de nariz eletrônico.

2. Procedimento Experimental

Materiais

Monômero anilina (Aldrich, 99,5%) foi purificado por destilação e armazenado em freezer protegido da luz. Os solventes orgânicos persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, (APS, Merck, 98%), clorofórmio (Merck, 98%), acetona, metil etil cetona (Merck, 99,5%), ácido clorídrico (HCl, Merck, 99%) e ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA, TCI) todos foram usados como recebidos, sem nenhum tratamento prévio. O fluido empregado como solvente foi o dióxido de carbono (CO_2) com procedência White Martins S.A., com pureza mínima de 99% na fase líquida. O gás nitrogênio foi adquirido da White Martins S.A., com 99% de pureza. O papel vegetal (gramatura 63 g/cm^2) e a banana prata foram adquiridos no comércio local. O grafite utilizado foi de uma dispersão coloidal aquosa comercial (Aquadag E, Acheson Colloids Company).

Métodos

Desenvolvimento dos eletrodos interdigitados de grafite

Os eletrodos interdigitados de grafite "11 dedos" foram obtidos usando a técnica de formação de trilhas, conforme descrito previamente (STEFFENS et al., 2009; HERRMANN JUNIOR et al., 2006), utilizando como substrato o papel vegetal.

Síntese da polianilina dopada com DBSA (PANI-DBSA)

(Solução A): 0.15 mol DBSA e 0.3 mol de anilina foram dissolvidos em 500 mL de água sob vigorosa agitação. (Solução B) 0.18 mol APS foram dissolvidos em 100 mL de água. Quando ambas as soluções atingiram 0°C, verteu-se a solução de B em A. A reação ocorreu por 40 horas sob vigorosa agitação. Posteriormente a solução obtida da reação foi filtrada em papel filtro e lavada com metanol, acetona e água.

Deposição dos filmes de polianilina

Polimerização in-situ (PANI-HCl): A deposição do filme de PANI-HCl por polimerização in-situ foi efetuada conforme Gregory et al. (1998). Nesta polimerização o sal é formado pela deposição in-situ do polímero condutor a partir de solução aquosa 1 mol L^{-1} de ácido clorídrico.

Precipitação assistida por fluido pressurizado de PANI-DBSA: Os experimentos de precipitação de PANI-DBSA sobre o eletrodo interdigitado foram realizado em uma câmara, onde os eletrodos foram inseridos no fundo da câmara de precipitação, a qual foi vedada e pressurizada a 95 bar com solvente dióxido de carbono (CO_2). Iniciou-se a adição da solução de PANI-DBSA para dentro da câmara de precipitação a uma vazão de 1 ml/min a 25°C e a uma vazão constante de CO_2 a 20 ml/min . A adição de solução foi finalizada quando 40 ml de solução de polímero foram bombeados para a câmara. Para a secagem dos sensores adicionou-se 500 ml de CO_2 a uma vazão de 20 ml/min retirado-se, dessa forma, o solvente residual do sistema. Na Figura 1 está apresentado o aparato experimental de precipitação, o qual consiste dos seguintes itens: cilindro de CO_2 (C1); válvula de uma via (CV); válvulas de esfera (V1, V2, V3 e V4); banho ultratermostático de recirculação 1 (BR1); bombas de alta pressão (BS1 e BS2); válvula métrica tipo agulha (V5); transdutor de pressão (TP); indicador universal (IP); agitador magnético (AM); solução orgânica (SO); bomba de HPLC digital série III (BL); válvula de regulagem de pressão (BPR); conexão tipo T (T); câmara de precipitação (CP); tubo capilar de sílica fundida (TC); indicador de temperatura (IT); sistema de controle de temperatura da câmara de precipitação (BR2); filtro de retenção (FR); válvula métrica tipo agulha (V6); câmara de separação (CS) e válvula métrica tipo agulha (V7).

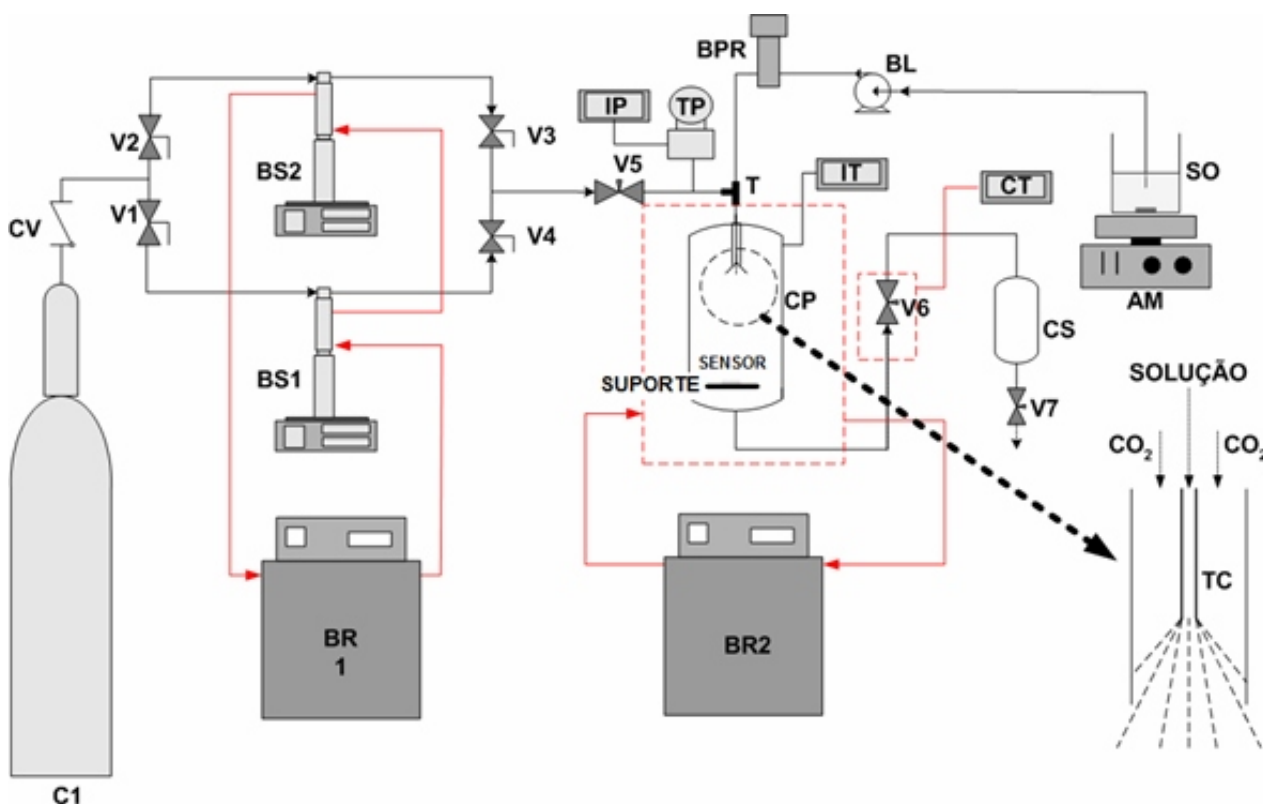


Fig. 1. Diagrama do aparato experimental de precipitação assistida por fluido pressurizado.

Espectroscopia no UV-Visível

Os espectros de UV-Visível dos filmes de polianilina foram obtidos utilizando um espectrofotômetro VARIAN CARY modelo 50 na faixa espectral de 1100 a 200 nm , utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm .

Resposta dos sensores em nariz eletrônico

Os sensores obtidos foram conectados a um sistema eletrônico e inseridos em uma câmara de vidro de 4,5 litros, com entrada e saída de gás, para manter constante a quantidade de gás na mesma, sendo a temperatura e a umidade monitoradas. Este sistema tem a capacidade de utilizar 5 sensores conectados a um computador, ajustados a uma mesma linha de base (HERRMANN JUNIOR et.al., 2007). A aquisição e o armazenamento de dados foram controlados usando um software desenvolvido em linguagem "C". O procedimento consistiu em medir a voltagem dos sensores (a qual esta correlacionada com a variação da resistência elétrica dos mesmos) de forma alternada, isto é, em ar estático de laboratório por 10 minutos e sob uma leve vazão de nitrogênio seco também por 10 minutos, sendo este procedimento repetido por várias vezes. Dessa forma, a sensibilidade (S) e a reversibilidade (η) de cada um dos sensores foram calculadas como descrito nas equações (1) e (2), respectivamente (FENG e MACDIARMID, 1999).

$$S = \frac{(V - V_o)}{V_o} 100 \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(V - V_f)}{(V - V_o)} 100 \quad (2)$$

onde: V_o é a voltagem inicial do sensor; V é valor de voltagem após exposição ao gás ou mistura gasosa pelo tempo exposto e V_f é voltagem final do sensor.

Para a avaliação dos compostos liberados durante a maturação da banana prata (*Musa SP*), foram utilizados frutos em estágio inicial de amadurecimento. Todos os sensores permaneceram inicialmente por 30 minutos em condição ambiente (linha de base), seqüencialmente o nariz eletrônico foi introduzido na câmara contendo os frutos em fase inicial de maturação. A aquisição dos dados foi efetuada a cada 5 minutos durante 5 dias de maturação.

3. Resultados e Discussão

Espectros de UV-Visível

Os espectros de absorção no ultravioleta-visível são importantes para caracterizar os polímeros condutores. O filme de polianilina obtido pela polimerização *in-situ*, apresentou bandas de máxima absorção em 820nm e 350nm, enquanto que o filme obtido por precipitação assistida por fluido pressurizado as bandas de máxima absorção ocorreram em 784 nm e 300nm. Estas bandas são características do sal esmeraldina as quais podem ser atribuídas da seguinte maneira: a banda na região de 330 nm (um pequeno pico) é referente à presença do cátion radical e corresponde à uma transição pólaron- π^* ; a banda na região de 750 nm pode ser atribuída à presença de pôlarons localizados. Esta banda é referente à transição entre o topo da banda de valência e uma banda polarônica formada no "band gap" do material, ou seja, corresponde a uma transição π -pólaron (NEKRASOV et al., 2000).

Foi observado um deslocamento dessa banda entre os filmes de PANI-DBSA depositados por fluido pressurizado (784 nm) (Fig. 2a) e PANI-HCl obtida pela polimerização *in-situ* (820 nm) (Fig. 2b), o que deve estar associado à mudança de conformação das cadeias da polianilina. A conformação é influenciada por diversos fatores (LASKA, 2004; XIA et al., 1995), entre os quais o dopante, uma vez que os ânions exercem uma forte influência sobre a condutividade e a eletroatividade dos filmes de polianilina.

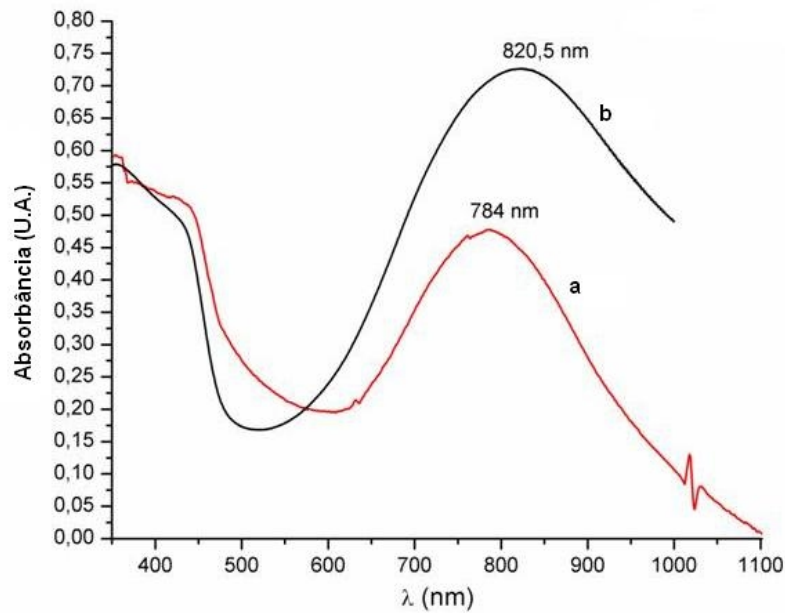


Fig. 2. Espectros UV-Visível curva (a) do filme de polianilina obtido por precipitação assistida por fluido pressurizado e curva (b) filme de polianilina obtido por polimerização *in-situ*.

Resposta dos sensores em nariz eletrônico

Verificou-se uma mudança em cada ciclo em que os sensores foram expostos, ou seja, os sensores apresentaram uma mudança na resistência elétrica (Fig. 3). Quando o sensor obtido por precipitação assistida por fluido pressurizado foi exposto ao gás de nitrogênio seco, este apresentou um aumento na condutividade, o efeito inverso foi observado com o sensor obtido por polimerização *in-situ*. O decréscimo da voltagem ou o aumento da condutividade, dos sensores com camada ativa de polímero condutor obtido com a técnica de precipitação assistida por fluido pressurizado, quando expostos ao gás de nitrogênio seco pode ser atribuída à técnica utilizada para a deposição do filme polimérico, a qual aumentou a interação do polímero com o grafite.

A voltagem neste sistema foi relacionada com a resistência por meio da Lei de Ohm, devido à corrente ser mantida constante durante o experimento (sendo que a condutividade é inversamente proporcional à resistência).

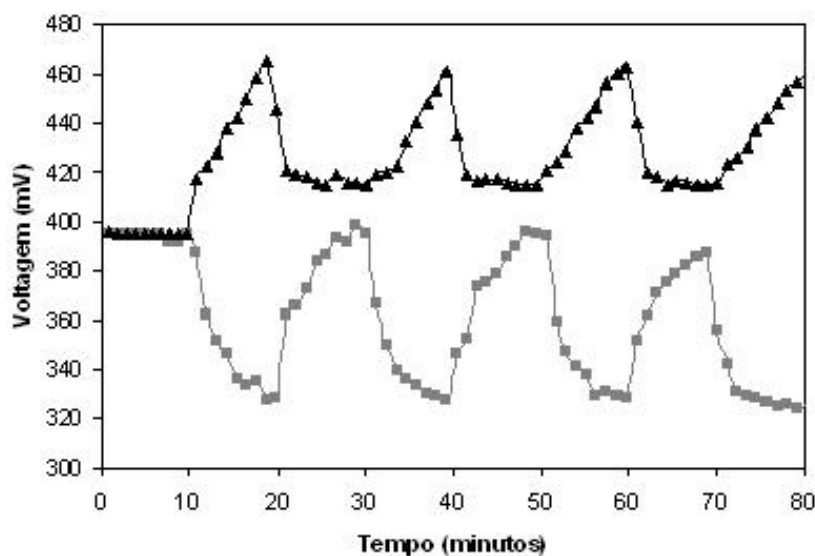


Fig. 3. Resposta dos sensores (▲) obtido pela polimerização *in-situ*, (■) obtido por precipitação assistida por fluido pressurizado.

Ambos os sensores apresentaram boa sensibilidade e reversibilidade (Tabela 1). Observou-se que a técnica de precipitação assistida por fluido pressurizado foi um excelente método para a deposição de filmes poliméricos para obtenção de sensores de gases permitindo o controle das variáveis como temperatura da solução de polianilina, pressão na câmara de precipitação, volume de CO₂ utilizado para secagem, entre outros.

Tabela 1. Valores médios e desvio padrão da sensibilidade e a reversibilidade dos sensores com camada ativa obtida pela polimerização *in-situ* e por precipitação assistida por fluido pressurizado.

Sensor	S (%)	(%)
In-situ	28,00 (± 0,90)	95,00 (± 3,51)
Precipitação	21,89 (± 0,58)	98,00 (± 5,86)

Na avaliação dos compostos liberados durante a maturação da banana prata verifica-se que o sensor obtido por polimerização *in-situ* foi ao início do período de maturação o mais sensível, após 24 horas de análise em nariz eletrônico o mesmo saturou, ou seja, chegou ao limite máximo em que o sistema de nariz eletrônico foi capaz de mensurar, não distinguindo, dessa forma, os voláteis durante o período restante de maturação. Enquanto que o sensor obtidos por precipitação conseguiu detectar a liberação de voláteis da banana durante os 5 dias consecutivos do amadurecimento (Fig. 4).

Os frutos após a colheita continuam a respirar, liberando dióxido de carbono, etileno e pequenas quantidades de ésteres voláteis. A banana exibe um padrão climatérico de respiração que se caracteriza, inicialmente, por uma baixa produção de CO₂, ou absorção de oxigênio, seguida por uma súbita elevação na produção de etileno, um nivelamento superior, e finalmente, um declínio (PALMER, 1971; ADBULLAH et al., 1990). Os sensores de gás elaborados com polímero condutor, depositados por precipitação por fluido pressurizado mostraram que há um grande potencial de aplicação destes sensores na detecção do grau de amadurecimento da banana (principalmente ao volátil etileno, hormônio de amadurecimento em frutos climatéricos).

Os picos obtidos na resposta do nariz eletrônico para os sensores obtidos com a técnica de precipitação podem ser relacionados com as oscilações de umidade ou com as diferentes concentrações de voláteis emitidos durante o amadurecimento.

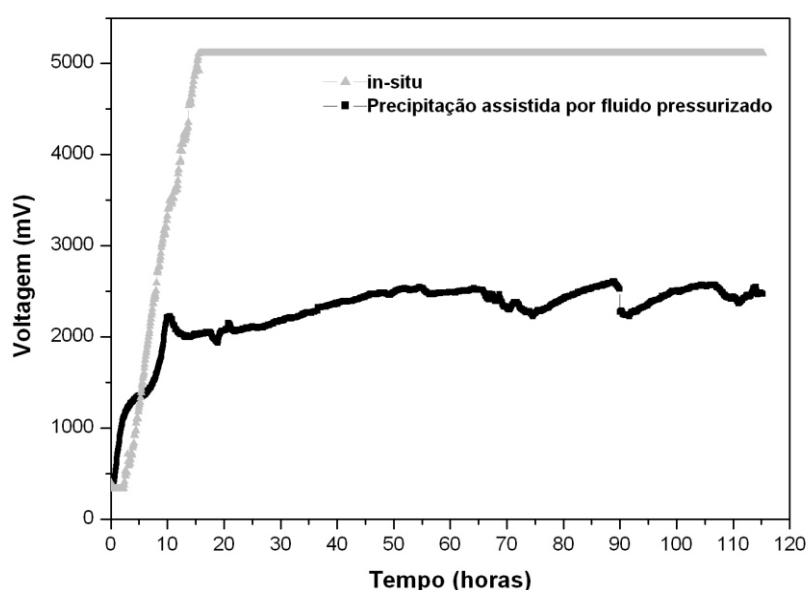


Fig. 4. Respostas em nariz eletrônico aos voláteis emitidos durante a maturação da banana (▲) sensores com camada ativa obtida pela polimerização *in-situ* e (■) sensores com camada ativa obtida por precipitação assistida por fluido pressurizado.

4. Conclusões

Os sensores obtidos com a técnica de precipitação assistida por fluido pressurizado apresentaram comportamento de condutividade oposta, quando comparados aos sensores obtidos por polimerização *in-situ*. Isto pode ser relacionado ao modo de deposição do filme polimérico.

Os resultados obtidos com o nariz eletrônico na maturação da banana indicaram um forte potencial da utilização dos eletrodos interdigitados de grafite recobertos com polímero condutor obtido com fluido pressurizado.

Referências

- ADBULLAH, H.; LIZADA, M. C. C.; TAN, S. C.; PANTASTICO, E. B.; TONGDEE, S. C. Storage of banana. In: ASAN, A.; PANTASTICO, E. B. (Ed.). **Fruits development, post harvest physiology: Handling and marketing**(Ed.). Kuala Lumpur: Asean Food Handling Bureau, 1990. p. 45-64.
- BAI, H.; SHI, G. Gas sensors based on conducting polymers. **Sensors**, [S. l.], v. 7, p. 267-307, 2007.
- CASALINUOVO, I. A.; DI PIERRO, D.; COLETTA, M.; DI FRANCESCO, P. Application of Electronic Noses for Disease Diagnosis and Food Spoilage Detection. **Sensors**, [S. l.], v. 6, p. 1428-1439, 2006.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Bananas resist economic crisis: more global action needed to curb diseases affecting bananas**. Disponível em: <<http://www.fao.org>> . Acesso em: 08 jan. 2008.
- FENG, J.; MACDIARMID, A. G. Sensors using octaaniline for volatile organic compounds. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 102, p. 1304, 1999.
- GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N.; PRATT, K. F. E. Modeling of Gas-Sensitive Conducting Polymer Devices. **IEE Proceedings-Circuits Devices and Systems**, London, v. 142, p. 321-333, 1995.
- GÓMEZ, A. H.; WANG, J.; HU, G.; PEREIRA, A. G. Monitoring storage shelf life of tomato using electronic nose technique. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 85, p. 625-631, 2008.
- GREGORY, R. V. et al. In: SKOTHEIM, T.; ELSENBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. (Ed.). **Handbook of conducting polymers**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998. cap. 18.
- GUISEPPI-ELIE, A.; WALLACE, G. G.; MATSUE, T. Chemical and biological sensors based on electrically conducting polymers. In: SKOTHEIM, T. A.; ELSENBAUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers**. New York: Marcell Dekker, 1998. cap. 34. p. 963-991.
- HARSÁNYI, G. Polymers films in sensors applications: a review of presents uses and futures possibilities. **Sensor Review**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 98-99, 2000.
- HERRMANN JUNIOR, P. S. P.; FRANCO, H. J. A.; GARCIA, A. H. S.; TORRE NETO, A.; RABELLO, L. M.; CRUVINEL, P. E. **Sistema eletrônico para leitura e aquisição de dados de sensores descartáveis, aplicados à detecção de voláteis, desenvolvidos com filmes ultrafinos de poli-anilinas condutoras**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 3 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 90).
- HERRMANN JUNIOR, P. S. P.; VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G. **Aplicação da técnica de formação de trilhas com grafite e polímeros, nanofibras e oligômeros condutores para obtenção de sensores descartáveis**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2006. 29 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 16).

LASKA, J. Conformations of polyaniline in polymer blends. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 701, p. 13-18, 2004.

LEVIT, N.; DMITRY, P.; TEPPER, G. High Surface area for polymer coatings for SAW-based chemical sensor applications. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 82, p. 241-249, 2002.

LIQBET, E.; HINES, E. L.; GARDNER, J. W.; FRANCO, S. Non-destructive banana ripeness determination using a neural network-based electronic nose. **Measurement science & technology**, Bristol, v. 10, p. 538-548, 1999.

NEKRASOV, A. A.; IVANOV, V. F.; VANNIKOV, A. V. Analysis of the structure of polyaniline absorption spectra based on spectroelectrochemical data. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 482, p. 11-17, 2000.

PALMER, J. K. The banana. In: HULME, A. C. **Biochemistry of fruits and their products**. New York: Academic, 1971. p. 61-65.

PATHANGE, L. P.; MALLIKARJUNAN, P.; MARINI, R. P.; O'KEEFE, S.; VAUGHAN, D. Non-destructive evaluation of apple maturity using an electronic nose system. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, p. 1018-1023, 2006.

SILVA, R. C.; VITTI, A. Receita mundial com exportação de frutas cresce 62% em 10 anos. **Revista Hortifruti Brasil**, Piracicaba, SP, v. 55, p. 6-10, 2007.

STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; FRANCHESCHI, E.; CORAZZA, M. L.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; HERRMANN, P. S. P. Low-cost sensors developed on paper by line patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO₂. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 159, n. 21-22, p. 2329-2332, nov. 2009.

TEPPER, G.; LEVIT, N. Polymer deposition from supercritical solutions for sensing applications. **Industry & Engineering Chemical Research**, [S. l.], v. 39, p. 4445-4449, 2000.

XIA, Y.; WIESINGER, J. W.; MACDIARMID, A. G. Canphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: conformations in different solvents study by Ultraviolet /Visible/ Near-Infrared Spectroscopy Method. **Chemical of Materials**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 443-445, 1995.



Embrapa Instrumentação Agropecuária

**Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

