



Sensores Químicos Baseados em Compósitos de Nanotubos de Carbono

Márcia de Windson Costa Caetano Greenshields

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Física no Setor de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Paraná para a obtenção
do grau de doutor em Ciência

Curitiba - PR

Outubro / 2011

Márcia de Windson Costa Caetano Greenshields

**Sensores Químicos Baseados em Compósitos
de Nanotubos de Carbono**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Física no Setor de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Paraná para a obtenção
do grau de doutor em Ciência.

Orientador:

Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen.

Curitiba - PR

Outubro/2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

FICHA CATALOGRÁFICA

Greenshields, Márcia de Windson Costa Caetano.

Sensores Químicos baseados em Compósitos de Nanotubos de Carbono. Greenshields. -- Curitiba, 2011.

110 p.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná. Departamento de Física.

1. Nanotubos de Carbono 2. Medidas Elétricas 3. Sensores Químicos 4. Narizes Eletrônicos 5. Polímeros 6. Amadurecimento do fruto I. Universidade Federal do Paraná. Departamento de Física II.t.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do estudante **Márcia de Windson Costa Caetano Greenshields**, são de parecer favorável e consideram aprovada a redação final da Defesa de Tese cujo título é: *Sensores Químicos Baseados em Compósitos de Nanotubos de Carbono*.

Curitiba, 21 de outubro de 2011

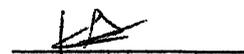
Banca Examinadora

Assinatura

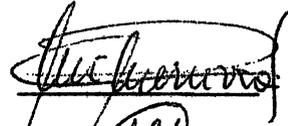
Prof. IVO ALEXANDRE HUMMELGEN
(Orientador/ Presidente) (UFPR)



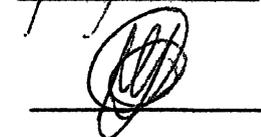
Prof. KLEBER DAUM MACHADO
(UFPR)



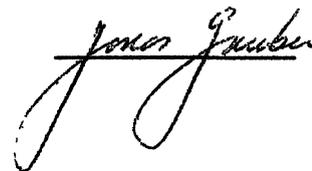
Profa. MICHELLE SOSTAG MERUVIA
(PUC-PR)



Prof. PAULO SÉRGIO DE PAULA HERRMANN JÚNIOR
(IF-UFRGS)



Prof. JONAS GRUBER
(INST-QUIM. USP)



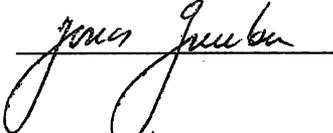
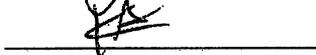
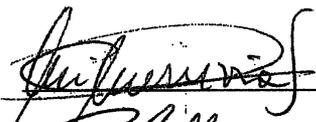
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DÉFESA DE TESE DE DOUTORADO

TÍTULO: *SENSORES QUÍMICOS BASEADOS EM COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO.*

MÁRCIA DE WINDSON COSTA CAETANO GREENSHIELDS

Em sessão pública iniciada às quatorze horas desta data, após um Seminário sob o título acima, e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu atribuir ao candidato o conceito global B

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. IVO ALEXANDRE HÜMMELGEN (Orientador/Presidente) (UFPR)		<u>B</u>
Prof. JONAS GRUBER (INST- QUIM, USP)		<u>A</u>
Prof. KLEBER DAUM MACHADO (UFPR)		<u>B</u>
Prof. MICHELLE SOSTAG MERUVIA (PUC-PR)		<u>B</u>
Prof. PAULO SÉRGIO DE PAULA HERRMANN JUNIOR (EMBRAPA- SÃO CARLOS)		<u>B</u>

Curitiba, 21 de outubro de 2011.

Ao Senhor dos Exércitos, pois estive no meu lado em todo momento difícil na minha vida;

Ao meu esposo Timothy R. Greenshields pela sua dedicação e disposição em ajudar na leitura dos artigos de inglês por entender que esse trabalho significava muito para mim;

Ao meu orientador, pois sem seus conhecimentos não seria possível a realização deste trabalho.

The Sovereign LORD has given me his words of wisdom, so that I know what to say to all these weary ones. Morning by morning he wakes me and opens my understanding to his will.

Isaiah 50.4

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos a todas estas pessoas que de uma forma direta ou indireta, contribuíram para realização deste trabalho e que Deus abençoe a todos com sua misericórdia bênçãos:

- A Deus, fonte inesgotável de bênçãos pela vida que tenho;
- Ao Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen
- Aos amigos e amigas do grupo: Kely, Lucieli, Patrick, Michele, Fareed e Rachid;
- A todos, os colegas da pós-graduação sem exceção.
- A Michelle Meruvia pela ajuda no início no meu trabalho nos primeiros resultados;
- Ao Wagner, pela amizade, paciência e colaboração durante a execução do programa LabView, também pelas sugestões na confecção dos meus sensores na fase final do meu trabalho durante a minha gestação;
- A Lucieli pela confecção do meu dispositivo e pela correção na tese nesta fase final do meu trabalho;
- A professora Andréa P. Spina da UFPR da Botânica;
- Ao professor Bruno Cunha pela correção da tese final;
- A Kely pelo apoio, incentivo e na ajuda durante as medidas elétricas durante a minha gestação;
- A secretaria do curso de pós-graduação;
- Ao professor Jonas Gruber pelos eletrodos interdigitados;

- A Professora Dr^a Ida Chapaval Pimentel da UFPR pelas dicas dos artigos sobre fungos.
- Aos alunos do Laboratório de Microbiologia e Biologia Molecular – LabMicro Diogo Rosso, Elaine Latocheski e João Destro.
- Aos funcionários da oficina eletrônica;
- Aos funcionários da biblioteca setorial de Física;
- Ao CNPq pelo financiamento que contribuiu na execução deste trabalho.

Lista de Figuras

Figura 1 – Fórmula estrutural do acetato de polivinila (PVA).....	14
Figura 2 – Fórmulas estruturais dos solventes estudados: (a) etanol, (b) metanol, (c) clorofórmio, (d) isopropanol, (e) tolueno e (f) acetona.	15
Figura 3 – As formas alotrópicas do carbono são: (a) grafite (b) diamante (c) a configuração estrutural do fulereno C_{60} [20].	17
Figura 4 – Nanotubos de carbono de parede simples – Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT) formados pelas redes hexagonais de carbono enrolados [26;38;41] e fechados por anéis pentagonais de carbono [40].....	18
Figura 5 – (a) Imagem obtida num microscópio eletrônico de transmissão (TEM) (a.1) tubos contendo cinco folhas de grafeno e diâmetro de 6,7 nm (a.2) tubos contendo duas folhas e diâmetro de 5,5 nm e (a.3) tubos com sete folhas e diâmetro de 2,2 nm. (b) representação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas – Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNTs) observados por Iijima [28;42].	18
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono com extremidades fechadas formando uma cavidade interna oca [31].	19
Figura 7 – Representação esquemática da formação do nanotubo de carbono. (a) folha de grafeno (b) e (c) folha de grafeno sendo enrolada (d) nanotubo de carbono de parede simples formado.	20
Figura 8 – Densidade de estados eletrônicos para nanotubos de carbono semicondutores (a) e metálicos (b). Os estados preenchidos (orbitais π) estão localizados abaixo do nível de Fermi, e os estados vazios (orbitais π^*), acima do nível de Fermi [47].	22
Figura 9 – Resposta típica da condutância (G) em função do tempo do sensor químico de etanol baseado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas e matrizes poliméricas.....	24
Figura 10 – Exemplo da curva característica da variação da resistência de um sensor exposto ao analito. A resposta do sensor antes da exposição a determinado analito (R_0) e durante a exposição ao analito (R_a) [5;16;82;83].	25
Figura 11 – Respostas hipotéticas da seletividade de três sensores diferentes quando expostos a três solventes [Figura adaptada da referência 87].	26
Figura 12 – Quadro comparativo do reconhecimento do fruto através do nariz humano (a) e do nariz eletrônico (b). Figura adaptada da referência [84].	32
Figura 13 – Curva característica do nariz eletrônico baseado em negro-de-fumo exposto ao solvente (a) e (b). Nariz eletrônico portátil fabricado pela NASA [126].	34
Figura 14 – Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de um filme de nanotubos de carbono, sintetizados no laboratório do centro de pesquisas de materiais na Universidade de Witwatersrand na África do Sul [119].	36
Figura 15 – Imagem das nanoestruturas de carbono feitas por microscopia eletrônica de transmissão (A) e ilustração das estruturas (B): (a) nanotubos de carbono de paredes múltiplas; (b) nanotubos de carbono de paredes múltiplas dopados com nitrogênio e (c) nanoespiras de carbono sintetizados no laboratório do centro de	

pesquisas de materiais na Universidade de Witwatersrand, na África do Sul, respectivamente [102;119].	38
Figura 16 – Substrato de vidro Microscope Slides cat nº 7102 – Bioslide (à esquerda). Eletrodos interdigitados de cobre revestido com camada de estanho sobre fibra de vidro (à direita).	39
Figura 17 – Etapas de deposição das lâminas de vidro em compósito. São: (1) vidro limpo, (2) vidro com contato de alumínio; (3) vidro com compósito e (4) vidro com fio de ouro.	41
Figura 18 – Ilustração dos eletrodos interdigitados de cobre com comprimento $L = 20$ mm, distância entre cada par de eletrodos 0,3 mm e um total de 9 pares, com área 180 mm^2 .	41
Figura 19 – Etapa de deposição do compósito nos eletrodos interdigitados (da esquerda para a direita).	42
Figura 20 – Representação esquemática do sistema utilizado para a injeção de solvente na câmara com emprego de um sensor químico. A informação é levada ao equipamento LCR 4284A diretamente ligado ao computador.	44
Figura 21 – Câmara de exposição ao vapor químico utilizado neste trabalho. Sensor dentro da câmara exposto ao vapor analisado (a) e sensor removido da câmara com giro de 180° , sendo exposto ao ar (b).	45
Figura 22 – Resposta da G (a) e C (b) do dispositivo em função do tempo para dispositivo baseado em compósito de NTCPMs/PVA exposto a uma concentração de 12 000 ppm de etanol (etanol introduzido em $t = 20$ min, sensor removido ao ambiente em $t = 25$ min) para os valores de frequência diferentes.	47
Figura 23 – ΔG e ΔC para sensor químico cujo dado é apresentado na Figura 22, baseado em compósito de NTCPMs/PVA em função da frequência, quando exposto ao etanol.	48
Figura 24 – Resposta da G (a) e C (b) do dispositivo em função do tempo para dispositivo baseado em compósitos de NTCPMs/PVA exposto a uma concentração de 12 700 ppm de metanol (metanol introduzido em $t = 22$ min, sensor removido ao ambiente em $t = 29$ min) para os valores de frequência diferentes.	49
Figura 25 – ΔG e ΔC para sensor químico cujo dado é apresentado na Figura 24, baseado em compósito de NTCPMs/PVA em função da frequência, quando exposto ao metanol.	50
Figura 26 – A condutância G (a) e capacitância C (b) em função da varredura da frequência, observadas nos dispositivos que utilizam compósitos de NTCPMs/PVA em cinco medidas elétricas durante cinco dias consecutivos. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor medido, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.	51
Figura 27 – Padrão de ruído no regime AC observado nos dispositivos que utilizam NTCPMs/PVA e NTC ₆ /PVA (a) e substrato sem o compósito (b).	52
Figura 28 – Variação de G exposto ao etanol (a) e metanol (b), medido numa frequência de 100 Hz e 27 kHz, usando o sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA para quatro ciclos.	53
Figura 29 – Variação de C exposto ao etanol (a) e metanol (b), medido numa frequência de 100 Hz e 27 kHz, usando o sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA para quatro ciclos.	54
Figura 30 – Evolução de G e C dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (a-b), N-NTCPMs/PVA (c-d) e NEC/PVA (e-f) expostos a diferentes concentrações de etanol. O intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s numa frequência de 27 kHz.	56
Figura 31 – A média da sensibilidade da condutância S_G (a) e sensibilidade da capacitância S_C (b) em função da concentração do etanol para sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA para cinco ciclos. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor medido sendo	

referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.	57
Figura 32 – Resposta de G e C para sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (a-b) N-NTCPMs/PVA (c-d) e NEC/PVA (d-f) ao etanol com uma concentração de 370 ppm.....	59
Figura 33 – Reprodutibilidade de G dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (a) e NTC ₆ /PVA (b) em função da frequência sem exposição ao etanol. Nos gráficos a barra de erro é de aproximadamente 8%, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para os dispositivos.....	60
Figura 34 – Evolução de G e C dos sensores químicos baseados em NTCPMs/PVA (a-b), N-NTCPMs/PVA (c-d) e NEC/PVA (e-f) expostos a diferentes concentrações de metanol. O intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s numa frequência de 27 kHz.	62
Figura 35 – Sensitividade da condutância S _G (a) e sensibilidade da capacitância S _C (b) em função da concentração do metanol para sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA para várias concentrações controladas. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5%, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.	63
Figura 36 – Resposta de G e C para sensor químico baseado em compósitos de NTCPMs/PVA (a-b), N-NTCPMs/PVA (c-d) e NEC/PVA (d-f) ao metanol com concentração de 370 ppm.....	65
Figura 37 – Evolução de G (a) e C (b) do sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA exposto a diferentes concentrações de clorofórmio. O intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s.....	67
Figura 38 – Evolução de G (a) e C (b) do sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA exposto a diferentes concentrações de isopropanol. O intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s.....	67
Figura 39 – Evolução de G (a) e C (b) do sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA exposto a diferentes concentrações à acetona. O intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s.	68
Figura 40 – Resposta de G e C para sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA ao clorofórmio com uma concentração de 368 ppm. O tempo de subida e o de recuperação são de aproximadamente 5 s e 1 s, respectivamente.	69
Figura 41 – Resposta de G e C para sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA ao isopropanol com uma concentração de 367 ppm. O tempo de subida e o de recuperação são de aproximadamente 7 s e 1 s, respectivamente.	69
Figura 42 – Resposta de G (a) e C (b) para sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA à acetona com uma concentração de 370 ppm. O tempo de subida e o de recuperação são de aproximadamente 10 s e 1 s, respectivamente.	70
Figura 43 – Comparação média da sensibilidade (ΔG) e (ΔC) dos solventes para os sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA numa frequência de 27 kHz. Nos gráficos a barra de erro é de aproximadamente 5%, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.	71
Figura 44 – Comparação dos sensores químicos baseados em compósito de NTCPMs/PVA da sensibilidade $\Delta C/C$ para os solventes numa frequência de 27 kHz e a constante dielétrica na mesma frequência.	72
Figura 45 – Sensitividade $\Delta G/G$ (a) e $\Delta C/C$ (b) dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA numa frequência de 27 kHz em concentração de 1 200 ppm e 1 270 ppm para etanol e metanol, respectivamente. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 8% do	

valor medido, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.....	73
Figura 46 – Recipiente de vidro hermeticamente fechado, volume 7,8 litros, sensor químico e tomate para as medidas elétricas.	76
Figura 47 – Estado de amadurecimento do tomate durante 11 dias.....	77
Figura 48 – Resposta de G e C em função da frequência para o sensor baseado em compósitos de NTCPMs/PVA (a-b), N-NTCPMs/PVA (c-d) e NEC/PVA (e-f) durante exposição do tomate no estado de maturação em coloração verde e completamente maduro. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 8% do valor medido, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.....	78
Figura 49 – Reprodutibilidade dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA de G em função da frequência.....	79
Figura 50 – Resposta de G e C do sensor baseado em compósito de NTCPMs/PVA (a-b) e N-NTCPMs (c-d) e NEC (e-f) durante o estado de maturação do tomate da coloração verde e completamente maduro numa frequência de 27 kHz.....	80
Figura 51 – Resposta de G (a) C (b) em função do tempo (s) do sensor baseado em compósitos de NTCPMs/PVA (a-b) e N-NTCPMs/PVA (c-d) do tomate no estado de maturação de coloração verde e 11º dia numa frequência de 27 kHz durante quatro ciclos.....	81
Figura 52 – Sensitividade de sensores baseados nos compósitos NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) medida diariamente durante 11 dias. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.....	83
Figura 53 – Sensitividade ($\Delta G/G$) (a), ($\Delta C/C$) (b) em função dos tipos de sensor de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA do tomate durante estado de maturação. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.....	84
Figura 54 – Estado de amadurecimento da banana durante 11 dias.....	85
Figura 55 – Resposta da sensibilidade dos sensores químicos baseados em compósitos de (a) NTCPMs/PVA, (b) N-NTCMPs/PVA, (c) NEC/PVA ao estado de maturação da banana caturra durante 11 dias. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 3% do valor da medida sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.	87
Figura 56 – Resposta da sensibilidade ($\Delta G/G$) (a), ($\Delta C/C$) (b), em função do número de sensores de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA para banana durante maturação, numa frequência de 27 kHz. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.	88
Figura 57 – Estado de amadurecimento do morango durante 10 dias com ausência da refrigeração.....	89
Figura 58 – Sensitividade de $\Delta C/C$ e $\Delta G/G$ para sensor químico de compósito de NTCPMs/PVA, com ausência de refrigeração do morango. Nos gráficos a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.....	91
Figura 59 – Estado de amadurecimento do morango durante 10 dias com refrigeração de 6º C.....	92
Figura 60 – Sensitividade de compósitos baseados em NTCPMs/PVA (a), (b) N-NTCPMs/PVA e (c) NEC/PVA durante estado de maturação do morango por 10 dias com frequência de 27 kHz. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.	93
Figura 61 – Sensitividade de $\Delta G/G$ (a), $\Delta C/C$ (b) em função do sensor de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA durante maturação do morango. Nos	

gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5%, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.....	94
Figura 62 – Diferentes tipos de melão. O melão amarelo (a), melão charentais (b) e melão gália (c).....	94
Figura 63 – Melão amarelo no recipiente fechado de 7,8 litros – 1º dia (a), Melão amarelo com aparecimento de fungo no talo (b), Pedacoço do melão amarelo com fungos – 6º dia (c). Micro-organismo impregnado no melão amarelo – 10º dia (d) e imagem do fungo <i>Fusarium sp</i> (e) encontrado no melão amarelo.	96
Figura 64 – Sensitividade do sensor baseado em compósitos NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) durante o ciclo de maturação do melão amarelo, por 10 dias. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.....	97
Figura 65 – Melão charentais – 1º dia (a), aparecimento de fungo no interior no melão charentais (b), fungo no melão charentais dentro de um recipiente lacrado de 7,8 litros (c) e imagem do fungo <i>Drechslera sp</i> encontrado no melão charentais (d). 98	
Figura 66 – Resposta de G para os sensores químicos baseados em compósitos de N-NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) no melão charentais e colônia de fungos <i>Drechslera sp</i>	99
Figura 67 – Sensitividade dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) do melão charentais, por 10 dias. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.....	100
Figura 68 – Resposta de G para sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) no melão gália e uma colônia de fungos.	102
Figura 69 – Sensitividade ($\Delta G/G$) e ($\Delta C/C$) de NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) do melão gália durante os dez dias. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.	103
Figura 70 – Resposta da sensibilidade $\Delta G/G$ e $\Delta C/C$ do melão charentais (a) e melão amarelo (b) em função dos dias.	104
Figura 71 – Os dois gêneros de fungos estudados: <i>Fusarium sp</i> (a) <i>Drechslera sp</i> (b).	105
Figura 72 – Comparação da sensibilidade dos sensores químicos baseados em três compósitos diferentes: NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) para os melões e fungos. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.....	106

Lista de Tabelas

Tabela 1 - *Resposta da sensibilidade ΔG (%) do etanol e metanol para cada ciclo nas frequências de 100 Hz e 27 kHz no sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA.....54*

Tabela 2 - *Resposta da sensibilidade ΔG (%) do tomate verde e tomate maduro para cada ciclo na frequência 27 kHz nos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA e N-NTCPMs/PVA.....82*

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	16
2.1	NANOTUBOS DE CARBONO.....	16
2.2	DEFINIÇÃO.....	19
2.3	PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	19
2.3.1	<i>Estruturas dos Nanotubos de Carbono.....</i>	<i>19</i>
2.3.2	<i>Propriedades Elétricas e Mecânicas.....</i>	<i>20</i>
2.4	SENSORES QUÍMICOS.....	22
2.4.1	<i>Definição.....</i>	<i>23</i>
2.4.2	<i>Princípio de Funcionamento dos Sensores.....</i>	<i>23</i>
2.4.3	<i>Principais Características dos Sensores.....</i>	<i>24</i>
2.4.4	<i>Tipos de Sensores.....</i>	<i>27</i>
2.5	APLICAÇÕES DE SENSORES QUÍMICOS.....	28
2.6	NARIZES ELETRÔNICOS.....	30
2.6.1	<i>Definição.....</i>	<i>30</i>
2.6.2	<i>Compreendendo o sistema olfativo humano.....</i>	<i>31</i>
2.6.3	<i>Evolução do nariz eletrônico.....</i>	<i>32</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	35
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	35
3.2	LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	38
3.3	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	39
3.4	CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS.....	40
3.5	MEDIDAS ELÉTRICAS.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1	VAPORES QUÍMICOS VOLÁTEIS.....	46
4.1.1	<i>Resistência inicial dos sensores.....</i>	<i>46</i>
4.1.2	<i>Variação da frequência do etanol.....</i>	<i>46</i>
4.1.3	<i>Variação da frequência do metanol.....</i>	<i>49</i>
4.1.4	<i>Varredura das frequências de medidas elétricas AC.....</i>	<i>50</i>
4.1.5	<i>Seleção das frequências de medidas elétricas AC.....</i>	<i>52</i>
4.2	RESULTADOS COM ETANOL.....	54
4.2.1	<i>Variação da concentração.....</i>	<i>54</i>
4.2.2	<i>Sensitividade em função da concentração.....</i>	<i>57</i>
4.2.3	<i>Resposta temporal.....</i>	<i>58</i>
4.2.4	<i>Reprodutibilidade e estabilidade.....</i>	<i>60</i>
4.3	RESULTADOS COM METANOL.....	61
4.3.1	<i>Variação da concentração.....</i>	<i>61</i>
4.3.2	<i>Sensitividade ao vapor de metanol.....</i>	<i>63</i>
4.3.3	<i>Resposta temporal.....</i>	<i>64</i>
4.4	RESULTADOS COM ACETONA, ISOPROPANOL E CLOROFÓRMIO.....	66
4.4.1	<i>Introdução.....</i>	<i>66</i>
4.4.2	<i>Variação da concentração.....</i>	<i>66</i>
4.4.3	<i>Resposta Temporal.....</i>	<i>68</i>
4.4.4	<i>Sensitividade aos vapores químicos.....</i>	<i>70</i>
4.5	COMPARAÇÃO ENTRE AS NANOESTRUTURAS DE CARBONO.....	72
4.6	ESTADO DE AMADURECIMENTO DO FRUTO.....	74

4.6.1	<i>Exemplos potenciais de aplicações em frutas</i>	74
4.6.2	<i>Tomate</i>	75
4.6.3	<i>Resultados e Discussões</i>	75
4.6.4	<i>Banana Caturra</i>	84
4.6.5	<i>Resultados e Discussões</i>	84
4.6.6	<i>Morango</i>	88
4.6.7	<i>Resultados e Discussões</i>	89
4.6.8	<i>Análise de diferentes tipos de melão</i>	94
4.6.9	<i>Melão Amarelo</i>	95
4.6.10	<i>Resultados e discussões</i>	95
4.6.11	<i>Melão Charentais</i>	98
4.6.12	<i>Resultados e discussões</i>	98
4.6.13	<i>Melão Gália</i>	101
4.6.14	<i>Resultados e discussões</i>	101
4.7	FUNGOS	104
5	CONCLUSÕES	107
6	TRABALHOS FUTUROS	110
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
8	PUBLICAÇÕES	124

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o estudo e a caracterização de sensores químicos simples, utilizando filmes finos baseados em compósitos de nanoestruturas de carbono, para aplicações em análises químicas ambientais ou amadurecimento de frutos.

Os sensores químicos foram obtidos através da deposição de filmes finos de compósitos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas não dopados, dopados com nitrogênio e nanoespiras de carbono e PVA (acetato de polivinila), feitos por processos convencionais de deposição sobre eletrodos interdigitados. Em comparação com outros materiais, os nanotubos de carbono apresentam alta sensibilidade e um baixo tempo de resposta, características fundamentais para sensores, além de estabilidade, facilidade de processamento e baixo custo.

Comparando as respostas da sua condutância G e capacitância C , calculamos as sensibilidades relacionadas para os vapores de etanol, metanol, tolueno, clorofórmio, acetona e isopropanol. Além disso, realizamos outras medidas elétricas, como: resistência em função do tempo, da concentração de vapores e da frequência.

Por último, verificamos a resposta dos sensores como função do estado de amadurecimento de amostras de melão, morango, tomate e banana.

Palavras chaves: Sensores Químicos, Narizes Eletrônicos, Polímeros, Nanotubos de Carbono.

ABSTRACT

The objective of this work is the study and characterization of simple chemical sensors using thin films, based on carbon nanostructure composites, for chemical analysis and applications in fruit ripening. The chemical sensors were obtained by depositing thin films of composites of carbon nanotubes, undoped and doped with nitrogen, and carbon nanocoils and PVA (Poly vinyl – acetate) by casting on interdigitated electrodes. Compared with other materials, carbon nanotubes present a high sensitivity and short response time, fundamental characteristics for sensors, as well as stability and simple production. The responses of their conductance G and capacitance C were measured calculating their related sensitivities for ethanol, methanol, toluene, chloroform, acetone and isopropanol vapors. Other electrical measurements such as time concentration, and frequency dependence were also carried out. Finally, we verified the sensor responses as a function of ripening stage for melon, strawberry, tomato and banana.

Key-words: Chemical Sensors, Electronic Noses, Polymers, Carbon Nanotubes

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como finalidade e motivação as aplicações das nanoestruturas de carbono, em específico nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs); nanotubos de carbono de paredes múltiplas dopados com nitrogênio (N-NTCPMs) e nanoespiras de carbono (NEC) em dispositivos eletrônicos capazes de detectar a presença de gases em geral e, em especial, de voláteis obtidos a partir de orgânicos decorrentes do amadurecimento dos frutos, como morango, tomate, melão e banana.

Nos últimos anos, desde a descoberta dos nanotubos de carbono, dinheiro e tempo têm sido investidos em pesquisas com dispositivos baseados em compósitos de nanoestruturas de carbono a fim de investigar suas propriedades e suas possíveis aplicações.

Os pesquisadores observaram que os nanotubos de carbono sofrem alterações em suas propriedades físicas devido à forma como são enrolados. Em virtude de suas propriedades, os nanotubos de carbono são atraentes para aplicações em diversos campos, como em materiais adsorventes de gases, em sensores químicos, como reforços mecânicos, em compósitos, em eletrônica, dentre outros, e na detecção de substâncias tóxicas [1-5]. Portanto, as propriedades dos nanotubos de carbono justificam a necessidade de estudo e desenvolvimento.

Os nanotubos de carbono apresentam excelentes propriedades mecânicas, como flexibilidade e maior resistência física. Transportam bem a corrente elétrica, podem atuar com característica metálica ou semicondutora, sendo possível a modificação do mecanismo de adsorção molecular na sua superfície [6-8;9]. Sua utilização em blendas ou compósitos melhora as propriedades mecânicas, aumentando a eficiência dos dispositivos; possuem cadeias moleculares flexíveis e uma boa adesão no eletrodo [10-14].

Os materiais inorgânicos (como óxidos de estanho e óxido de zinco) têm sido empregados como sensores de gases devido a seu mecanismo de interação com os gases[15;16;18]. Os sensores de óxido metálico, principalmente os de óxido de estanho, possuem algumas vantagens por apresentarem um baixo custo na sua fabricação e podem ser totalmente integrados ao nariz eletrônico (arranjo de

sensores). Com, larga faixa de sensibilidade, são frequentemente usados em narizes eletrônicos e baseados em materiais que incluem os semicondutores de óxidos metálicos [17], dispositivos de silício, materiais orgânicos e compósitos de materiais de polímeros condutores com negro-de-fumo [19-23]. Como desvantagens desses sensores pode-se apontar a necessidade de operar em temperaturas altas (ordem de 300° C) e o fato de não apresentar seletividade [24-30].

Uma alternativa que vem se tornando crescente é o uso de algumas propriedades de polímeros condutores em sensores. Os sensores baseados em polímeros condutores são dispositivos nos quais o filme do polímero condutor dopado sofre variação na sua condutividade quando exposto aos vapores, mostrando um padrão de resposta característico [31;32]. Mais sensíveis às matrizes poliméricas durante a exposição a gases e a vapores [34], apresentam variação significativa da sensibilidade e sua seletividade é boa para distinguir os solventes analisados [35].

Os sensores baseados em *nanorods* de óxido de zinco utilizando nanoestruturas orgânicas mostraram uma alta sensibilidade comparada com outros sensores de óxidos para detecção de etanol. Nestes sensores existe dificuldade em discriminar concentrações inferiores a 10 ppm [36;37].

A Figura 1 apresenta a fórmula química do PVA (acetato de polivinila) estudado nesta pesquisa.

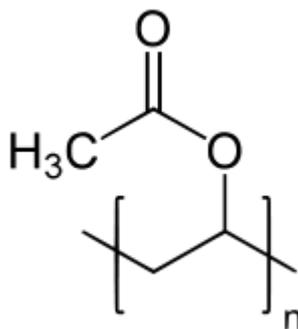


Figura 1 – Fórmula estrutural do acetato de polivinila (PVA).

Relatamos neste trabalho a preparação de dispositivos de sensores de baixo custo, utilizando compósitos de nanoestruturas de carbono com PVA depositados sobre eletrodos interdigitados de cobre e padronizados em substratos de fibra de vidro. Observamos a resposta da condutância G e capacitância C dependente da frequência do dispositivo, mostrando, através da utilização da molécula de etanol, que a maior sensibilidade foi obtida quando foram utilizadas frequências maiores, quando do emprego da condutância G como parâmetro de detecção. No caso de medidas da

capacitância C , a maior sensibilidade é obtida em baixas frequências [38]. Esta pesquisa também se concentra na obtenção de dispositivos para aplicação do estudo do amadurecimento do fruto.

A Figura 2 apresenta as fórmulas estruturais dos solventes estudados nesta pesquisa.

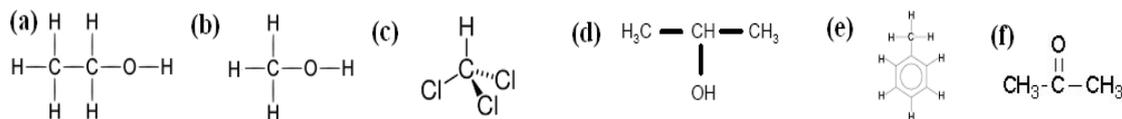


Figura 2 – Fórmulas estruturais dos solventes estudados: (a) etanol, (b) metanol, (c) clorofórmio, (d) isopropanol, (e) tolueno e (f) acetona.

O desenvolvimento deste trabalho foi organizado da seguinte maneira. No capítulo 2, apresentam-se aspectos teóricos relacionados aos nanotubos de carbono, sendo descritas suas propriedades estruturais e suas estruturas eletrônicas. Em seguida, abordamos os sensores químicos e narizes eletrônicos na detecção de gases.

No capítulo 3 apresenta-se a definição dos materiais empregados, bem como descrevem-se os processos de fabricação envolvidos na aplicação dos nanotubos de carbono em compósitos e o uso em sensores químicos, além das dimensões dos dispositivos e os princípios de seu funcionamento. Neste capítulo delinea-se uma breve explanação a respeito dos aspectos teóricos e dos métodos experimentais, com um detalhamento completo das etapas de processo de fabricação, para que se possa melhor compreender e discutir os resultados.

No capítulo 4 ressaltam-se os resultados experimentais obtidos na caracterização dos filmes finos, medidas de concentração e a detecção de vapores de voláteis orgânicos e amadurecimento dos frutos, a partir de sensores construídos com compósito de nanotubos de carbono, dopados com nitrogênio e nanoespiras de carbono.

Finalmente, no capítulo 5, apresentam-se as conclusões e, no capítulo 6, indicam-se as propostas de trabalhos futuros, delineando a continuidade desta linha de pesquisa.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo apresentaremos uma revisão bibliográfica dos conceitos relevantes para melhor compreensão do trabalho. Nesse contexto, será explorado o conceito de nanotubos de carbono, detalhando-se suas propriedades eletrônicas e a caracterização elétrica do dispositivo para desenvolvimento de sensores químicos.

2.1 NANOTUBOS DE CARBONO

A descoberta das nanoestruturas de carbono tem despertado [30;39-42] e estimulado o interesse de pesquisadores devido às suas exclusivas propriedades físicas e ainda às suas potenciais aplicações práticas em física, geologia, engenharia, medicina, farmacologia e biologia [43-45].

O carbono é um dos elementos químicos da tabela periódica mais abundante na natureza, podendo ser encontrado em diversas formas alotrópicas¹, como o grafite (estrutura cristalina hexagonal) e o diamante (estrutura cristalina cúbica). Além das formas alotrópicas naturais, o carbono apresenta outros alótropos, tais como o amorfo, os fulerenos (C_{60} e C_{28}) [46-48] e os nanotubos de carbono, com diferentes características, o que faz do carbono um elemento interessante por apresentar propriedades físicas e químicas distintas [25;26;49].

O grafite e o diamante possuem carbono com hibridização sp^2 e sp^3 , respectivamente. O grafite é composto por camadas de átomos de carbono. Dentro de uma camada, os átomos estão localizados nos cantos de hexágonos que preenchem todo o plano, sendo os átomos de carbono desta estrutura ligados entre si através de fortes ligações covalentes. As camadas são fragilmente ligadas entre si por meio de interação da força do tipo *van der Waals*. O comprimento de ligação carbono-carbono é de cerca de 0,142 nm. O espaço entre as camadas de folhas de grafeno em grafite é de aproximadamente 0,34 nm [50].

A característica que difere os diamantes de outras formas alotrópicas é o fato de cada átomo de carbono estar hibridizado em sp^3 e encontrar-se ligado a outros 4

¹ São as diferentes substâncias simples constituídas por átomos de um mesmo elemento químico em arranjos diferentes.

átomos de carbono por meio de ligações covalentes em um arranjo tridimensional tetraédrico [51-53].

A partir dos anos 1980, foi descoberta uma nova forma de carbono conhecida como fulereno, com 60 átomos de carbono em sua estrutura, assemelhando-se a uma de “bola de futebol” [9;28;31;54]. Os fulerenos (C_{60}) são constituídos por átomos de carbono organizados em disposições pentagonais e hexagonais para formar uma esfera oca.

Em menos de uma década, a ciência demonstrou a existência de duas novas formas alotrópicas de carbono, as quais se unem à família do grafite, diamante, nanotubos de carbono, fibras e formas amorfas [9;25;28;55]. A Figura 3 apresenta as estruturas esquemáticas das diferentes formas alotrópicas do carbono.

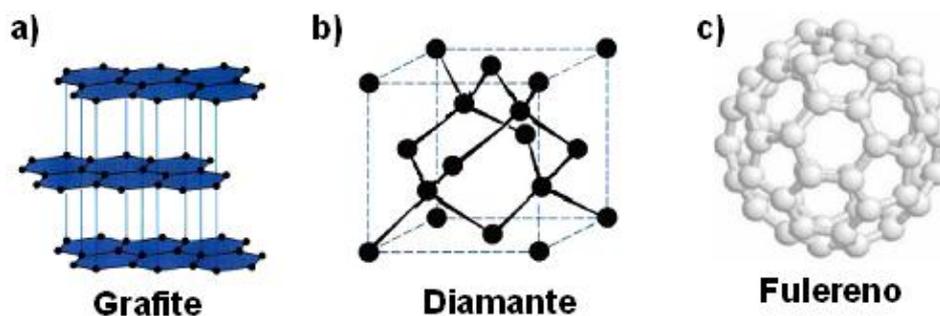


Figura 3 – As formas alotrópicas do carbono são: (a) grafite (b) diamante (c) a configuração estrutural do fulereno C_{60} [20].

Em 1991, os nanotubos de carbono (NTCs) foram descobertos pelo físico japonês Sumio Iijima [9;27;55;56] e sua equipe da *NEC Corporation*. O interesse pelos novos compostos, e especialmente pelos nanotubos de carbono, cresceu rapidamente no ano de 1993. Iijima e colaboradores descobriram simultaneamente com Bethune e sua equipe os *nanotubos de carbono de parede simples*, ou NTCPs [9;21;33;56].

Existem dois tipos de nanotubos de carbono: (i) nanotubos de parede simples (NTCPs) ou SWCNT (da expressão em inglês *Single-walled carbon nanotubes*) [34; 35] (ver Figura 4) e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (NTCPMs) ou MWCNT (da expressão em inglês *multi-walled carbon nanotubes*) [8;30;36;44]. A diferença entre eles consiste na quantidade de folhas de grafeno que são enroladas sobre o mesmo eixo [1;28;33;37;45]. O nanotubo de parede dupla (NTCPD) ou DWNTs (da expressão em inglês *double-wall carbon nanotubes*) é outro tipo especial de NTCPM [39;46;57].

O número de paredes pode variar de uma a várias centenas de camadas, e o diâmetro externo pode alcançar 100 nm. O diâmetro interno dessas estruturas pode

variar entre 0,4 nm e 2,5 nm e o comprimento varia de alguns micrômetros [8;28;47;58].

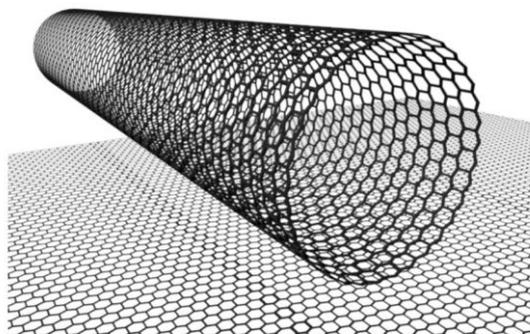


Figura 4 – Nanotubos de carbono de parede simples – *Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT)* formados pelas redes hexagonais de carbono enrolados [26;38;41] e fechados por anéis pentagonais de carbono [40].

A Figura 5 mostra três exemplos de nanotubos de carbono contendo um diferente número de camadas concêntricas de grafeno (5, 2 e 7 nas Figuras 5-a.1, 5-a.2, 5-a.3, respectivamente) com diferentes diâmetros internos – 6,7; 5,5 e 6,5 nm – indicados nas Figuras 5-a [7;28;57;58]. A Figura 5-b mostra nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

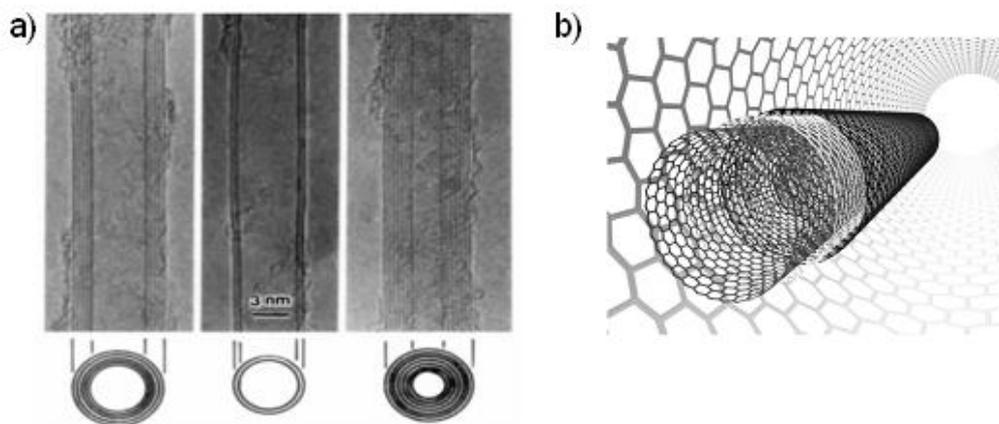


Figura 5 – (a) Imagem obtida num microscópio eletrônico de transmissão (TEM) (a.1) tubos contendo cinco folhas de grafeno e diâmetro de 6,7 nm (a.2) tubos contendo duas folhas e diâmetro de 5,5 nm e (a.3) tubos com sete folhas e diâmetro de 2,2 nm. (b) representação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas – *Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNTs)* observados por Iijima [28;42].

2.2 DEFINIÇÃO

Nanotubos de carbono são compostos formados apenas por átomos de carbono ligados entre si, possuindo uma estrutura bastante definida [9;43;57]. Eles têm formas cilíndricas coaxiais constituídas por folhas de grafeno [20;44-47;58]

As folhas de grafeno são estruturas formadas exclusivamente por arranjos hexagonais de átomos de carbono, em que cada átomo faz ligações covalentes com outros três átomos. O átomo de carbono faz duas ligações simples e uma dupla, somando as quatro ligações necessárias para o átomo de carbono tornar-se estável [59;60]. Devido à sua ligação forte sp^2 e à quase perfeita rede hexagonal, os nanotubos de carbono são quimicamente estáveis e não formam ligações químicas mais fortes com outros átomos ou moléculas [23;24;48;59].

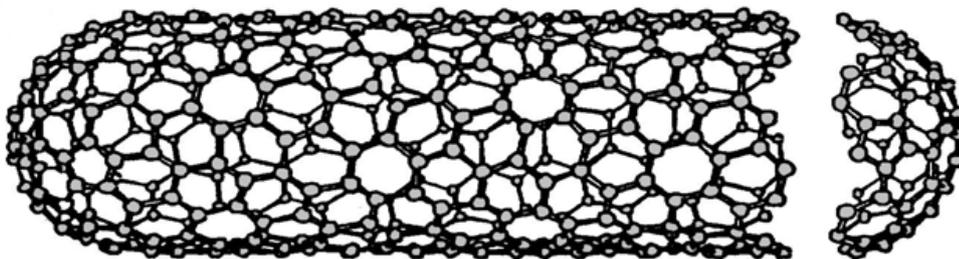


Figura 6 – Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono com extremidades fechadas formando uma cavidade interna oca [31].

2.3 PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Estudos teóricos e experimentais demonstraram que os nanotubos de carbono contêm uma ou mais camadas de grafeno e apresentam estruturas diferentes e propriedades elétricas únicas [26;27;44;49;50].

2.3.1 Estruturas dos Nanotubos de Carbono

A maneira como a folha de grafeno é enrolada influencia diretamente na posição da banda de valência e da banda de condução, fazendo com que os nanotubos de carbono apresentem comportamento metálico ou semicondutor. Também a direção na qual o cilindro é enrolado determina a quiralidade do nanotubo, enquanto o tamanho da folha determina seu diâmetro. Esses dois parâmetros determinam a estrutura do nanotubo [22-24;26;51;60]

Por exemplo, a quiralidade pode ser compreendida ao se comparar um nanotubo de carbono com uma folha de papel: uma folha de papel ao ser enrolada deve estar perfeitamente alinhada, caso contrário sobrarão pontas nas suas extremidades. O mesmo acontece com os nanotubos, que podem ser comparados com folhas de carbono enroladas. A Figura 7 mostra uma folha de grafeno sendo enrolada formando um nanotubo de carbono de parede simples. O ângulo formado pelas pontas que saem pelas extremidades do nanotubo é chamado ângulo quiral [14;22;49;61].

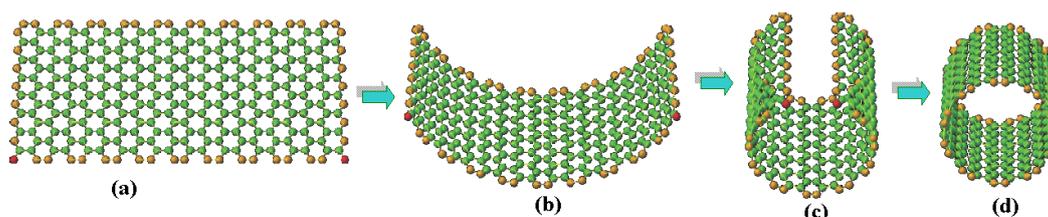


Figura 7 – Representação esquemática da formação do nanotubo de carbono. (a) folha de grafeno (b) e (c) folha de grafeno sendo enrolada (d) nanotubo de carbono de parede simples formado.

2.3.2 Propriedades Elétricas e Mecânicas

A adsorção física é um mecanismo importante dos nanotubos de carbono [61;62]. Por exemplo, quando o gás ou vapor é colocado em contato com a superfície da rede dos nanotubos de carbono, acredita-se que uma parte do vapor ficará ligado à superfície como camada adsorvida pelo fato de várias moléculas interagirem com a superfície dos nanotubos, de modo a modificar suas propriedades eletrônicas por adsorção física [62-65] e tornando-os importantes para estudos de sensores [57;58;66].

No processo de adsorção física, a energia de interação está relacionada com a força de van der Waals entre os átomos da superfície e moléculas/átomos dos vapores/gases, que corresponde às interações moleculares fracas e baixa energia de ligação [59-62;66]. Esta propriedade é responsável pelo transporte de carga no interior e exterior do nanotubo de carbono. Uma vez que os nanotubos de carbono apresentam uma grande razão superfície/volume, com grande contribuição dos elétrons orbitais π , responsáveis pelo transporte de carga, e que têm alta densidade eletrônica na face exterior, as moléculas adsorvidas podem afetar fortemente as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono na face interior e exterior [63-65].

No processo químico, a molécula adsorvida pode ainda atender a valência desocupada dos átomos da superfície, que, por sua vez, estabelecerá a energia de ligação intensa e estável [54;60;64].

A Figura 8 (a) mostra a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo semicondutor, e a Figura 8 (b), de um nanotubo de caráter metálico. Para os nanotubos semicondutores, os estados preenchidos (orbitais π) estão localizados abaixo do nível de Fermi, e existe uma lacuna de energia, *gap*. O *gap* de energia é a diferença de energia entre o último estado ocupado de mais alta energia (da banda de valência) e o primeiro estado desocupado de mais baixa energia (da banda de condução) (orbitais π^*). Para os nanotubos metálicos, o nível de Fermi é ocupado e não existe lacuna de estados entre os níveis vazios e preenchidos [28;43;66]. Os pesquisadores Filho, A. G. *et al* afirmam que a energia do *gap* dos tubos semicondutores está relacionada à quiralidade e é aproximadamente proporcional ao inverso do diâmetro do tubo [47;48;67].

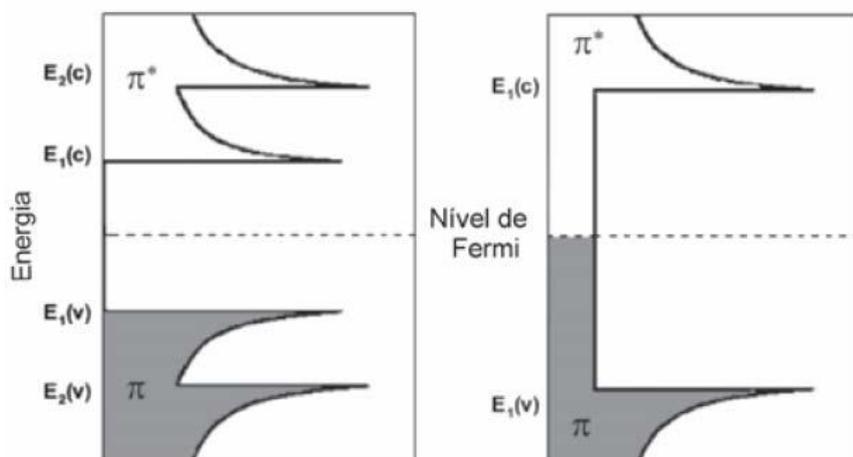


Figura 8 – Densidade de estados eletrônicos para nanotubos de carbono semicondutores (a) e metálicos (b). Os estados preenchidos (orbitais π) estão localizados abaixo do nível de Fermi, e os estados vazios (orbitais π^*), acima do nível de Fermi [47].

Por exemplo, quando observamos as moléculas que são adsorvidas na superfície dos nanotubos de carbono semicondutores de tipo-p, nos níveis de Fermi a valência é desocupada dos átomos, gerando mais buracos e aumentando, assim, a resposta da condutância para os nanotubos de carbono [30;39;50;52;63;65]. Observou-se nestes nanotubos de carbono que, durante a adsorção molecular do gás com os nanotubos, há a possibilidade de doar ou receber elétrons para os nanotubos de carbono, levando a mudanças em suas propriedades elétricas e provocando, assim, alteração em sua estrutura eletrônica [18;31;45;60-62].

Os nanotubos de carbono são estruturas com alta mobilidade de portadores de carga [30], com características que permitem a preparação de blendas ou compósitos de nanotubos de carbono com polímeros e pontos iniciais baixos de percolação de portadores de carga [56] quando os nanotubos de carbono são uniformemente dispersados no polímero hospedeiro [45;53]. Os nanotubos dentro da matriz polimérica conjugada permitem a formação de “caminhos” de alta mobilidade dentro do dispositivo, aumentando a condutividade [4;30;35;63-66].

2.4 SENSORES QUÍMICOS

Apresentamos nesta seção definições gerais, conceitos e aplicações dos sensores químicos descritos na literatura.

Podemos destacar duas vantagens no desenvolvimento de sensores químicos. Eles evitam a exposição dos seres humanos às substâncias tóxicas ou de sabor desagradável e não perdem a sensibilidade durante a exposição às substâncias, como acontece com o homem quando exposto a determinada substância por um longo período de tempo [67;68].

2.4.1 Definição

Define-se sensor químico [69-71] como sendo o dispositivo capaz de detectar variações físicas e/ou químicas de um sistema quando exposto a um determinado tipo de molécula. Este sensor químico transforma as informações químicas recebidas como disposição estereoquímica², variação de concentração ou polaridade, por exemplo, em um sinal elétrico, como condutividade elétrica, sensibilidade [72;73], diferença de potencial ou de frequência de ressonância [3;11;74].

2.4.2 Princípio de Funcionamento dos Sensores

Na Figura 9, é mostrada a resposta de um sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA exposto ao etanol. Introduzido em $t = 35$ min, o etanol é exposto durante 50 minutos para que ocorra uma variação de 90% da condutância do sensor após a injeção do etanol. É possível observar, na Figura 9, que durante certo período há um quase estado de equilíbrio alcançado durante a exposição do etanol ao sensor. Esse estado é alcançado devido à baixa energia liberada pelo etanol. Durante essa exposição ocorreu o fenômeno de adsorção física entre etanol e a estrutura dos NTCPMs, ou seja, a acomodação do etanol na estrutura ocorreu de forma lenta através da interação da força de van der Waals até atingir a saturação.

Em seguida, o sensor químico é removido da presença do etanol, logo ocorrendo a dessorção³ [74;75]; o sinal mostra um declive e o sensor volta à linha de base de origem (ver Figura 9). O tempo de recuperação (de dessorção) do etanol é curto, pois depende da natureza do etanol, da superfície do sensor, da pressão de vapor e do desprendimento da molécula na rede dos NTCPMs. Nessa fase, o sinal do sensor é aproximadamente constante. A interação entre o etanol e a superfície sensível do sensor ocasiona mudanças físicas e/ou químicas no sensor. Essas mudanças resultam em um sinal elétrico que é registrado durante a medida elétrica [30]. Observa-se na Figura 9 a variação da condutância de 0,1 a 0,68 μS .

² Uma representação que indica a disposição espacial relativa aos átomos numa molécula.

³ Entende-se por *dessorção* a transferência de átomos, moléculas ou agregados de um sólido para a fase gasosa. O processo comum de dessorção é a evaporação, em que moléculas neutras se desgarram da superfície do sólido.

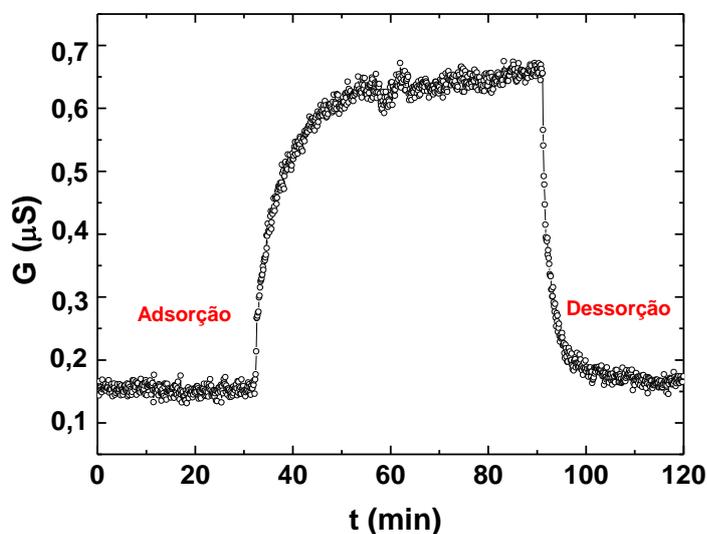


Figura 9 – Resposta típica da condutância (G) em função do tempo do sensor químico de etanol baseado em nanotubos de carbono de paredes múltiplas e matrizes poliméricas.

2.4.3 Principais Características dos Sensores

O estudo das propriedades físicas dos materiais para uso em sensores requer condições controladas para avaliar os principais parâmetros que caracterizam a eficiência de um sensor [3;71;77]. Assim como vários outros dispositivos tecnológicos, sensores possuem parâmetros específicos que os caracterizam. As principais características que determinam a qualidade do sensor são sensibilidade, responsividade e tempo de resposta [30;74;76;79].

O tempo de resposta de um sensor é definido como o tempo necessário para que ocorra uma variação de 90% da resistência do sensor após a injeção de um analito, como exemplificado na Figura 10. Da mesma forma, o tempo de recuperação é definido como o tempo necessário para que ocorra uma reversão da variação da resistência de 90% [73-79]. A resposta e o tempo de recuperação são geralmente bastante curtos (poucos segundos) [79].

A sensibilidade de um sensor é definida como a razão entre a diferença da resistência depois da exposição do analito⁴ ao sensor (R_a) e antes da exposição do

⁴ É a parte da amostra focada na análise química.

analito ao sensor (R_0) dividida pela resistência antes da exposição do analito (ver Figura 10).

A responsividade é a razão entre a resistência depois da exposição do analito ao sensor (R_a) e antes da exposição do analito ao sensor (R_0) [72;78].

De acordo com os dados da literatura, nas medidas elétricas DC obtidas por Meechai Tapnurat *et al* [41;80], o sinal emitido de cada sensor gera um padrão de resposta percebido por este através de uma mudança elétrica no sinal [81;82]. Assim, a sensibilidade (S) é definida por

$$S \equiv \Delta R/R_0 = (R_a - R_0)/R_0 \quad (3)$$

e a sua responsividade (S_r) é descrita por:

$$S_r \equiv R_a/R_0 \quad (4)$$

onde R_0 é a resistência antes da exposição do analito; R é a resistência depois da exposição ao analito.

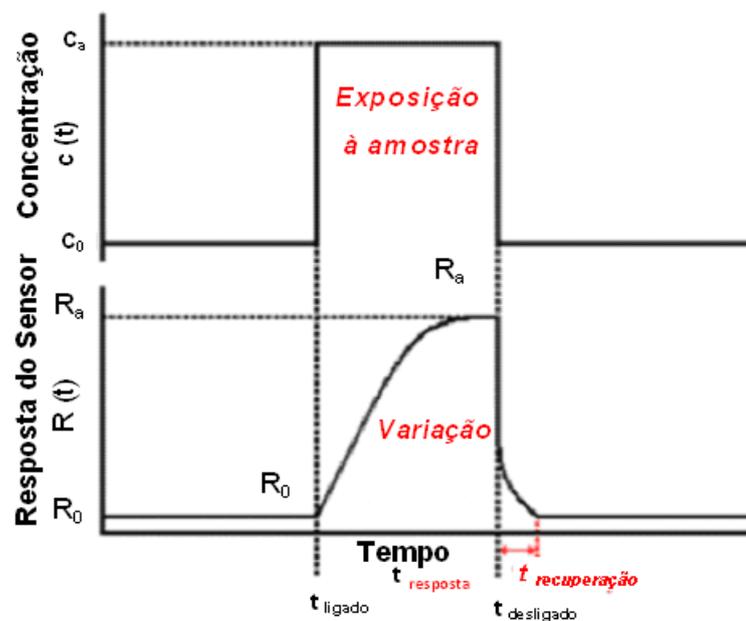


Figura 10 – Exemplo da curva característica da variação da resistência de um sensor exposto ao analito. A resposta do sensor antes da exposição a determinado analito (R_0) e durante a exposição ao analito (R_a) [5;16;82;83].

Nas medidas elétricas AC, existem outras formas de definir a sensibilidade condutiva S_G e a sensibilidade capacitiva S_C , que são definidas da seguinte forma:

$$S_G \equiv \Delta G/G_0 = (G - G_0)/G_0 \quad (5)$$

onde G_0 é a condutância antes da exposição do analito ao sensor; G é a condutância depois da exposição ao analito ao sensor.

$$S_c \equiv \Delta C/C_0 = (C-C_0)/C_0 \quad (6)$$

onde C_0 é a capacitância antes da exposição do analito ao sensor; C é a capacitância depois da exposição do analito ao sensor.

A seletividade é a capacidade de um sensor distinguir dentre um conjunto de analitos. Os sensores com menor seletividade são geralmente mais simples de ser confeccionados e possuem custo menor [84;85].

A Figura 11 ilustra as respostas hipotéticas de um arranjo de sensores para diversos solventes; os solventes foram expostos a três sensores diferentes (S_1 , S_2 e S_3), obtendo respostas distintas. Para distinguir a seletividade, diversos sensores combinam uma matriz polimérica com outro material condutor [86;87].

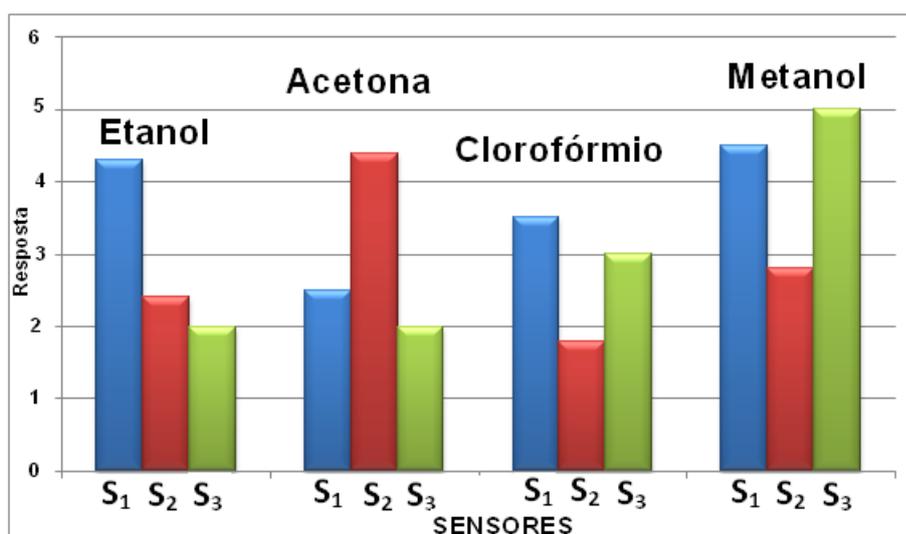


Figura 11 – Respostas hipotéticas da seletividade de três sensores diferentes quando expostos a três solventes [Figura adaptada da referência 87].

Além de sensibilidade e seletividade, outras características importantes em sensores químicos são:

- Baixo tempo de resposta e de recuperação [56;88;89];
- Pequena dimensão;
- Boa reprodutibilidade e confiabilidade;
- Funcionamento em temperatura ambiente;

- Repetibilidade⁵;
- Reversibilidade⁶;
- Baixo consumo de energia;
- Baixa sensibilidade em vista de umidade e temperatura;
- Alta estabilidade térmica e química [33;61;90-93].

2.4.4 Tipos de Sensores

Nesta seção serão descritos alguns tipos de sensores e sua forma de operação.

Nestes últimos anos, muitos pesquisadores têm investigado o desenvolvimento de equipamentos e aplicações dos vários tipos de sensores e têm produzido sensores de todos os tipos, semelhantes aos órgãos dos sentidos como visão, audição e tato. Os pesquisadores estudam uma forma de melhorar e ajustar o sensor para que ele não perca a sensibilidade quando for exposto por muito tempo a algumas substâncias [94-97].

Em 1970, foi desenvolvida a primeira versão de um sensor químico utilizando semicondutores [50;98;101]. No ano de 1990, foram introduzidos os primeiros sistemas de multissensores para análise de líquidos e aromas baseados em algumas semelhanças do sistema olfativo [98-100;102].

Nesta última década, por exemplo, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) de São Carlos – SP está trabalhando nesse sistema, utilizando a língua eletrônica para diferenciar as bebidas como vinho, café, cerveja, chá, leite, suco, água mineral, etc. [10;16;73;85;86;103].

Na literatura, óxido de zinco e estanho são os dois compostos mais utilizados em sensores de gases [14;32]. Eles estão disponíveis no mercado e são também conhecidos como *sensores de Taguchi* [6-9;103]. Os sensores Taguchi produzem um sinal proveniente da interação do analito com oxigênio e a superfície de um óxido metálico semicondutor, e têm

⁵ É uma característica com indicações e respostas para repetidas aplicações do mesmo valor da quantidade de medida, sob condições estáveis de uso (mesma variável, mesmo método, mesmo instrumento).

⁶ É processo de proximidade de medição do mesmo valor, da mesma variável, mas sob diferentes condições de uso (diferentes métodos, instrumentos, localizações).

sido muito utilizados para a análise de misturas gasosas. Seu funcionamento dá-se quando o sensor entra em contato com diferentes substâncias gasosas que alteram as propriedades elétricas do óxido metálico semiconductor [13;104-107].

Outros materiais são utilizados na detecção de gases, como os de compósitos à base de silício, materiais orgânicos e negro-de-fumo (*carbon black*) [107-111].

Para os sensores baseados em polímeros, as forças de *van der Waals* ocorrem entre os polímeros e o vapor estudado, causando assim uma perturbação nos mecanismos de transporte e uma conseqüente variação da resistência [56;112-116].

Nas últimas décadas, materiais de semicondutores de óxido metálico como In_2O_3 , ZnO, SnO_2 e nanotubos de carbono têm sido utilizados na detecção de gases por sua alta sensibilidade [6-9;15;17;121], boa seletividade, baixo consumo de energia [93;117;122], boa estabilidade e tempo de resposta muito curto, operando numa temperatura de 300°C ou mesmo em temperatura ambiente [6-9;117-123].

Mostrou-se que a sensibilidade do sensor baseado em óxido de estanho está intrinsecamente ligada à mudança de sua condutividade elétrica. A mudança também pode estar relacionada à pressão de vapor [31;33;124]. Os sensores são apropriados para uma detecção de vapor porque mostram a rápida adsorção e dessorção cinética em temperatura ambiente. Tais sensores de óxidos possuem um elemento aquecedor que assegura o controle da temperatura de operação do substrato sobre o qual é depositado o material semiconductor com os eletrodos de ouro [21;56;126-130].

Por sua vez, os sensores de ondas acústicas SAW (da expressão em inglês *Surface Acoustic Wave Sensor*) são sensores baseados em uma onda acústica. Esta onda se propaga ao longo da superfície de um material sólido. Sua amplitude decai rapidamente, muitas vezes de forma exponencial, através da profundidade do material [103;116;125]. Os SAW são vantajosos por seu baixo custo [93;131;134], manuseio simples, portabilidade, tamanho pequeno, sendo ainda importantes para detecção de gases altamente sensíveis na aplicação ou como narizes eletrônicos [122-128]. Eles são operados na faixa de ultrassom em frequências que vão de 10 MHz a 2 GHz [116;129].

2.5 APLICAÇÕES DE SENSORES QUÍMICOS

As principais características dos sensores químicos baseados em nanotubos de carbono mencionados anteriormente mostraram que os nanotubos de carbono

apresentam sensibilidade, reprodutibilidade e seletividade para aplicação em dispositivos químicos, compósitos [1;10;139;121], dispositivos eletrônicos etc [19;33;56;91;99;120;122].

As aplicações tecnológicas e em eletrônica dos nanotubos são possíveis [101;108], como em células de combustível [73;77], dispositivos eletrônicos [76;77], interruptores eletrônicos [76;81], sensores biológicos [77;116], sensores de fluxo e armazenamento de gás [92-98], alto-falantes [109;110], dentre outros [114;123-127].

Em recentes resultados experimentais, Gruber *et al* reportam que sensores de polímeros condutores apresentam variação de sua condutividade elétrica quando em contato com diferentes substâncias voláteis ou na presença de fungos e madeira [69;129;130]. Devido aos diversos fenômenos físicos, ocorre uma modificação na conformação da cadeia polimérica e o efeito de solvatação⁷ nas cadeias, alterando, assim, a mobilidade dos portadores de carga, o que provoca um inchaço na matriz polimérica na presença de um analito. Qualquer um desses fenômenos pode provocar uma sensível alteração na resistência elétrica do polímero e, então, este sinal pode ser precisamente medido [16;101;102;128;129].

Os sensores químicos baseados em compósitos de nanotubos de carbono com e sem dopagem de nitrogênio em PVA foram caracterizados em 2010 para estudo da exposição ao vapor de etanol [38;119]. Para a exposição ao etanol na frequência 27 kHz, o sensor químico baseado em compósito de NTCPMs obteve uma resposta de 10 s. O sensor químico baseado em compósito de N-NTCPMs obteve uma resposta de 1 s. Isto se deve ao fato de que as moléculas interagem com nanotubos ou com o material hospedeiro (PVA), e modificam o transporte eletrônico ao longo dos nanotubos ou as distâncias de salto entre os nanotubos.

Segundo a literatura, os sensores de gases baseados em nanotubos de carbono de parede simples [4;18;20;129] ou múltipla, de caráter metálico, quando são expostos ao NH₃, são sensíveis à adsorção molecular na estrutura dos nanotubos de carbono [22;29;130;131], ocorrendo a variação da condutância durante a exposição do

⁷ Entende-se por solvatação o fenômeno que ocorre quando um composto iônico ou polar se dissolve em uma substância polar, sem formar uma nova substância.

NH_3 e, conseqüentemente, transferência de carga pelo mecanismo de adsorção [47;103;109;132].

Desse modo, esses sensores representam um grande avanço em aplicações em sensores de gases utilizando as nanoestruturas de carbono, porque até então utilizavam apenas sensores de óxido de estanho [12-15], como no controle de qualidade para as indústrias alimentícias [67;112;113;115;130], vinícolas; estações de tratamento de água; controle ambiental; detecção de vazamento de óleo através do monitoramento da qualidade do ar e vazamento de gases tóxicos, bem como no combate ao tráfico de drogas e na fiscalização de produtos falsificados. Poderão também servir como uma ferramenta preciosa de diagnóstico médico no reconhecimento de diferentes espécies de micro-organismos, na detecção de doenças infecciosas e também de mau hálito, na área odontológica [105-108;133]. Seu uso pode ainda ser estendido para outros setores, como farmacêutico e cosmético. E, ainda, os sensores podem monitorar o tempo de amadurecimento de frutos.

2.6 NARIZES ELETRÔNICOS

Ao longo dos anos, os cachorros têm sido treinados para identificar alguns tipos de odores, por possuírem uma grande sensibilidade olfativa. Eles também são eficientes em identificar explosivos em minas e encontrar drogas. Porém, esses animais não cobrem todas as áreas de investigações por motivo de fadiga, e acabam viciando-se.

Os narizes eletrônicos têm sido usados em diversas aplicações tecnológicas [2;81]. Essa tecnologia permite a detecção de emissões perigosas de gases [68], de doenças em seres humanos (como o câncer), assim como a aplicação em indústrias alimentícias [10;113;117;118;139].

2.6.1 Definição

De acordo com os pesquisadores Gardner e Bartlett [119-121;136], nariz eletrônico é um dispositivo composto de uma série de sensores eletrônico-químicos capaz de identificar odores simples e complexos [78-81;133;140] num sistema de reconhecimento de padrões adequado.

2.6.2 Compreendendo o sistema olfativo humano

O desenvolvimento do nariz eletrônico e posteriormente da língua eletrônica foi inspirado num sistema sensorial biológico [115;122-124;131;134]. O olfato é um sentido que possibilita obter muitas informações sobre o meio ao redor. O sistema olfativo possui grande importância tanto para os animais como para os seres humanos, pois permite o reconhecimento e a classificação de diferentes substâncias [155;156]. Os narizes eletrônicos são instrumentos que têm sido desenvolvidos e utilizados para imitar e substituir a função olfativa do sistema biológico dos animais [125;126;137;138], como os atuais sensores olfativos [129-132].

Para que se chegue a sentir o cheiro, as moléculas devem chegar ao nariz. Tais moléculas, geralmente, são formadas por compostos químicos leves e voláteis, de fácil evaporação, que são dispersas pelo ar até chegar ao cérebro. O sistema olfativo dos seres humanos é caracterizado por um conjunto de células receptoras olfativas [76;130;133], situadas na parte superior nas fossas nasais, responsáveis pelo primeiro contato com as moléculas de odores expostas no ar [37;77;85;134].

Os odores ou aromas são produzidos por uma série de moléculas com formas e tamanhos diferentes umas das outras [165;166]. Os odores podem ser classificados em simples ou complexos [37-38;137;138]. Os odores simples são formados por um só tipo de molécula, enquanto os odores complexos são aqueles formados por mais de um tipo de molécula [83-85;169].

A Figura 12 ilustra a etapa de reconhecimento do nariz humano exposto a uma fruta e do nariz eletrônico. A Figura 12-a apresenta as etapas de reconhecimento de uma fruta nas células receptoras olfativas até o cérebro; na Figura 12-b é possível observar as etapas de reconhecimento no processo de detecção de uma laranja por meio de um nariz eletrônico [129;130;144;150].

Ao cheirar as frutas, o que se sente na verdade é o aroma. O aroma é formado pelas seguintes substâncias voláteis: ésteres, etilenos, alcoóis, aldeídos, cetonas, aminas, fenóis etc. Essas substâncias do aroma são dispersas no ar e absorvidas pelas narinas, localizadas em uma pequena região denominada de epitélio olfativo (células receptoras olfativas), e chegam até o cérebro, ou seja, para o reconhecimento como fruta (laranja) (ver Figura 12-a) [43;91;100;146;151;152].

O nariz eletrônico é formado por duas partes importantes: um sistema de sensores (um conjunto de sensores químicos) sensíveis a gases, aromas ou vapores, e um sistema de reconhecimento padrão (resposta do sensor através de sinal

elétrico)[134]. Embora o nariz eletrônico seja bem diferente do nariz humano [76;100] no que se refere aos aspectos de sensores, materiais constituintes e órgãos complexos, ambos apresentam praticamente as mesmas etapas de detecção e processamento de sinais para reconhecimento do fruto (redes neurais⁸) (ver Figura 12) [13;14;24;43;85;91;97;100;101;130;146]. Para que os narizes eletrônicos sejam utilizados numa aplicação, será necessário treiná-los para reconhecimento das substâncias [144].

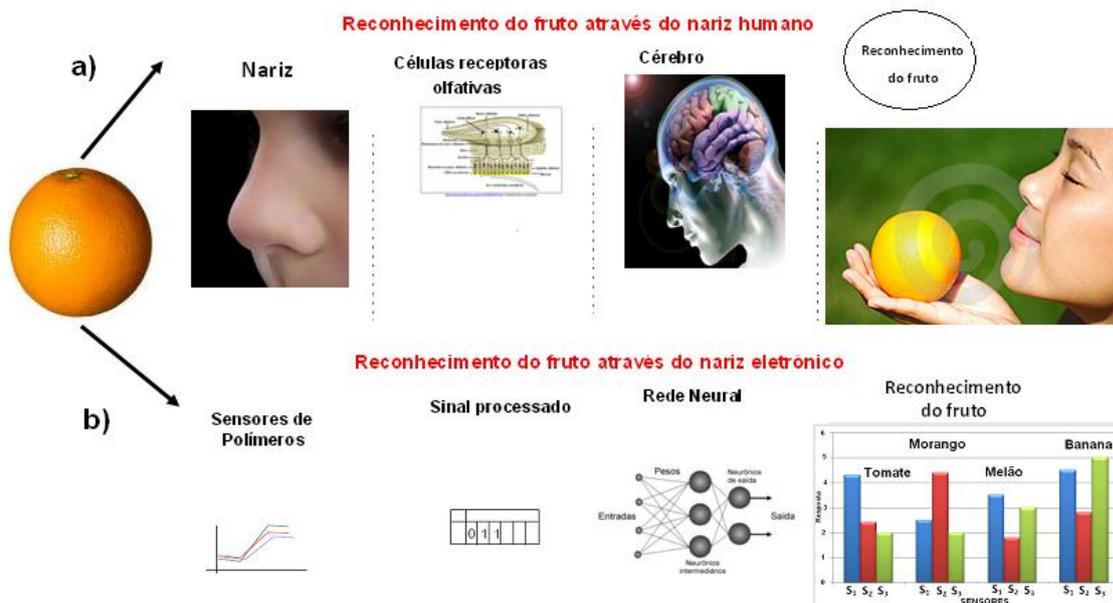


Figura 12 – Quadro comparativo do reconhecimento do fruto através do nariz humano (a) e do nariz eletrônico (b). Figura adaptada da referência [84].

2.6.3 Evolução do nariz eletrônico

Em 1954, foi desenvolvido por Hartman o primeiro aparelho para medição de aroma, cuja estrutura continha um elemento sensível chamado microeletrodo, com objetivo de medir o fluxo de corrente expondo os voláteis [144].

Em 1961, foi construído o primeiro dispositivo eletrônico por Moncrief para detecção de odores, porém, logo em seguida foram desenvolvidos os aparelhos eletrônicos com a mesma finalidade e, no ano de 1964 [145], não se conhecia nenhum conceito adequado para o dispositivo desenvolvido pelos pesquisadores Wilkens e

⁸ São técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência.

Hartman. No ano de 1965, foi criado o segundo dispositivo por Dravnieks e Trotter [146].

Esses estudos foram considerados a primeira abordagem para avaliação de aromas. Somente vinte anos mais tarde (1982) surgiu o estudo do nariz eletrônico como um “sensor inteligente”, com os trabalhos dos pesquisadores Persaud e Dodd e com Ikegami e Kaneyasu, em 1985 [146]. Após esses anos de trabalho, surgiu então o conceito de nariz artificial como um sistema inteligente dotado de sensores químicos capazes de identificar odores [55;112;147], vapores químicos ou aromas [85;18;148].

A denominação nariz eletrônico surgiu no fim da década de 1980 por Gardner e Bartlett; somente no ano de 1990 foram conceituados os narizes eletrônicos.

Com o passar dos anos, foi desenvolvido, pelo *Jet Propulsion Laboratory*, em associação com a NASA, o primeiro nariz eletrônico [148-152], projetado para identificar a concentração de determinados compostos contaminantes possíveis numa nave espacial no caso, amônia e para aplicações em compostos orgânicos voláteis, hidrocarbonetos, amônia, gases de efeito estufa, vapores de vários ácidos, NO_x, SO_x etc. [58;79;85;125;126;144;152].

A Figura 13-a mostra uma resposta do nariz eletrônico produzido pela NASA. O funcionamento do nariz ocorre quando a matriz polimérica incha, quebrando o caminho do condutor (compósito de negro-de-fumo com polímero), ocorrendo uma variação da resistência de 90% do nariz eletrônico após a injeção de um analito. Quando o nariz eletrônico é removido na presença do analito, a resistência elétrica voltou ao seu estado inicial [125;126;152] (ver Figura 13-a). Esse nariz eletrônico é semelhante ao nariz humano, pois é capaz de detectar odores, vapores químicos e aromas [25;34;37;126;148-152].

A Figura 13-a indica graficamente o funcionamento de um nariz eletrônico baseado em negro-de-fumo; a Figura 13-b apresenta um nariz eletrônico portátil chamado Cyranose 320 (Cyrano Sciences Inc.) [125;126].

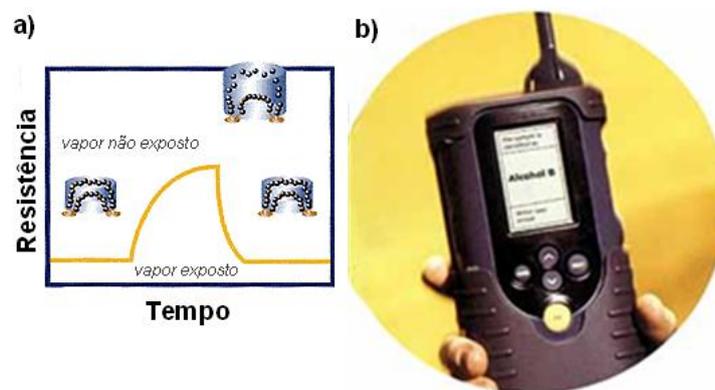


Figura 13 – Curva característica do nariz eletrônico baseado em negro-de-fumo exposto ao solvente (a) e (b). Nariz eletrônico portátil fabricado pela NASA [126].

Os britânicos Gardner e Taylor, das universidades de Warwick e Leicester, no Reino Unido, encontraram uma maneira de criar um nariz eletrônico análogo ao nariz humano [153], aprimorando o nariz eletrônico ao criar uma mucosa artificial com polímero, o qual imita o efeito da mucosa nasal, que possibilita melhorar e apurar o sentido do cheiro [38;146;85;153]. Logo, os pesquisadores observaram que essa camada fina de muco, similar à do nariz humano, dissolve as substâncias de odores e conseguem separá-los. Estas informações chegam aos receptores em velocidades e tempos diferentes [154;155]. Os trabalhos desenvolvidos por eles indicam que, ao aplicar dentro de um sensor uma camada de muco artificial, feita de um polímero, há uma melhora significativa no desempenho do nariz eletrônico, imitando assim o processo natural [38;155-156].

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão abordados os detalhes dos processos experimentais envolvidos na construção e caracterização dos sensores químicos, objeto deste estudo. Serão apresentadas técnicas de deposição, assim como a limpeza, padronização dos substratos e medidas elétricas.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais poliméricos utilizados neste trabalho foram o PVA e o PMMA (Polimetilmetacrilato), ambos adquiridos comercialmente da Aldrich. O PVA tem massa molecular de 130.000 u.a. Sua utilização em blendas e compósitos melhora as propriedades mecânicas, aumentando a eficiência dos dispositivos. Este polímero possui cadeias moleculares flexíveis e uma boa adesão ao eletrodo interdigitado [110;113;114;156]. O PMMA utilizado possui massa molecular de 120.000 u.a. Ambos foram utilizados como matriz polimérica para os compósitos⁹ de nanotubos de carbono, nanotubos de carbono dopado com nitrogênio e nanoespiras de carbono.

- ***Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs)***

Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foram os de paredes múltiplas sintetizados no laboratório do centro de pesquisas de materiais na Universidade de Witwatersrand, na África do Sul [102;119] (ver Figura 14), e na Unicamp. Os nanotubos de carbono da África do Sul, que possuem paredes múltiplas, (NTCPMs) foram preparados pela decomposição do acetileno utilizando catalisadores bimetálicos Fe-Co com diâmetro interno de aproximadamente 10 nm e diâmetro externo variando entre 20 e 30 nm [102]. Os nanotubos de carbono de paredes

⁹ São formados pela combinação de duas ou mais fases de diferente natureza. Cada fase mantém suas características individuais, mas a mistura pode apresentar novas características físicas, químicas ou biológicas.

múltiplas sintetizados na Unicamp possuem diâmetro interno de 80 nm e diâmetro externo de 100 nm. Foram identificados dois tipos de nanotubos de carbono na Unicamp: NTC₃ e NTC₆. O NTC₃ é uma nanofibra crescida sem a presença de catalisador, ao passo que o NTC₆ é crescido na presença de catalisador, no caso o nitrato de níquel. Ambos são crescidos em substrato de Cu e em atmosfera de Argônio. O substrato de Cu possui uma pequena camada de um filme de PANI (Polianilina), utilizada por causa de suas altas condutividades elétricas e estabilidade para crescimento dos nanotubos de carbono. Após o crescimento do filme de nanotubo sobre o substrato de Cu, o filme é retirado e transformado em pó [102;119].

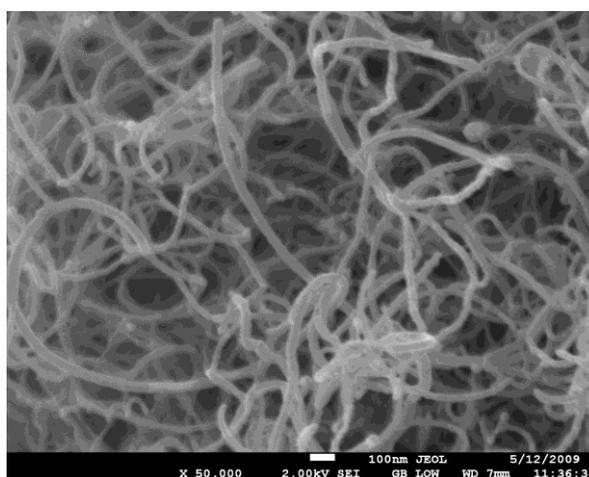


Figura 14 – Imagem por microscopia eletrônica de transmissão de um filme de nanotubos de carbono, sintetizados no laboratório do centro de pesquisas de materiais na Universidade de Witwatersrand na África do Sul [119].

- **Nanotubos de carbono de paredes múltiplas dopados com Nitrogênio (N-NTCPMs)**

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas dopados com nitrogênio foram sintetizados no laboratório do centro de pesquisas de materiais na Universidade de Witwatersrand, na África do Sul, pelo método de deposição química de vapor.

Na primeira fase da síntese, foi preparada uma mistura com as três substâncias de piridina, ferroceno e tolueno. As quantidades dessa mistura foram de 2 g, 1 g e 7 g respectivamente. Depois de pronta a mesma, ela foi colocada no cadinho de alumínio e em seguida foi inserida no tubo de quartzo em forno tubular com seringa de 10 ml numa taxa de 0,80 ml/min sendo refrigerado por água.

Depois, para a síntese do N-NTCPMs foi utilizada uma mistura de argônio e hidrogênio nas proporções de Ar (95%) e H₂ (5%) no tubo de quartzo, que foi conectado a um sistema de purga com argônio.

O forno foi pré-aquecido com argônio e, em seguida, aquecido a 800°C, sendo então inserido o cadinho. Durante esse processo, o cadinho de alumínio foi levado pelo fluxo do gás até o segundo forno, onde a taxa de fluxo de H₂ no ar foi mantida constante de 200 ml / min. Depois de 30 minutos, o sistema foi desligado e esperou-se seu resfriamento à temperatura ambiente, ainda sob fluxo constante de argônio. Após a deposição dos nanotubos de carbono, o forno foi desligado e resfriado à temperatura ambiente. Finalmente foi retirado o depósito de carbono que se formou e raspado das paredes do tubo de quartzo, sendo os nanotubos de carbono coletados e pesados [119].

- ***Nanoespiras de Carbono (NEC)***

A síntese das nanoespiras de carbono foi feita pelo método de deposição química de vapor. No primeiro momento foram sintetizadas utilizando-se catalisador de TiO₂ (titânio de dióxido) com suporte e metal precursor de Cu(NO₃)₂.3H₂O (Sigma-Aldrich).

Na segunda fase dessa síntese foi preparada uma solução homogênea composta por nitrato de cobre (5%) e água destilada. Essa solução foi adicionada em forma de gotas (5 ml/min) no TiO₂ em pó sob agitação. A agitação foi necessária para que a solução ficasse totalmente homogênea. Depois de pronta, a solução foi agitada por 90 minutos, e em seguida foi evaporada isotermicamente à temperatura de 190 °C, sob com agitação.

Após evaporação, o produto resultante foi moído e peneirado através de um crivo de 500 μ m. O catalisador TiO₂ utilizado na síntese nas nanoespiras de carbono foi colocado num forno em 230 °C por 12 h, e depois em decomposição térmica em forno de 500 °C por 16 h no ar.

Depois as nanofibras de carbono foram obtidas por decomposição catalítica por acetileno sobre um suporte de cobre catalítico. Em cada síntese catalítica, o material foi uniformemente distribuído em um cadinho em seguida colocado no reator dentro do tubo de quartzo. Depois, o catalisador de TiO₂ foi ativado por aquecimento a 10°C/min em H₂ (a uma taxa de fluxo de 100 ml/min) a 350°C.

Por último, o reator foi resfriado a 250°C e colocado o acetileno por 1 hora através do reator do tubo de quartzo. Nesta última fase da síntese, o acetileno foi interrompido e o reator foi resfriado sob H₂ à temperatura ambiente.

Finalmente, com o resfriamento do equipamento, as nanoespiras de carbono foram retiradas do cadinho e das paredes do tubo de quartzo [119].

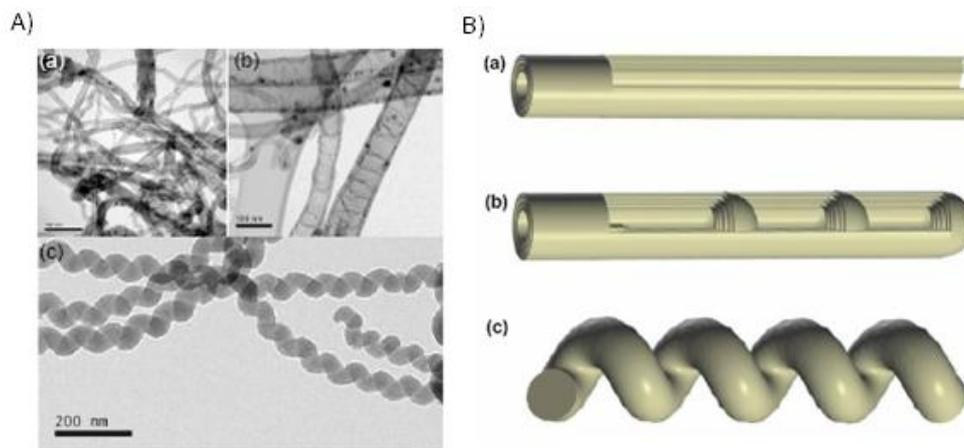


Figura 15 – Imagem das nanoestruturas de carbono feitas por microscopia eletrônica de transmissão (A) e ilustração das estruturas (B): (a) nanotubos de carbono de paredes múltiplas; (b) nanotubos de carbono de paredes múltiplas dopados com nitrogênio e (c) nanoespiras de carbono sintetizados no laboratório do centro de pesquisas de materiais na Universidade de Witwatersrand, na África do Sul, respectivamente [102;119].

3.2 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Antes da construção dos dispositivos, foram necessárias preparação e limpeza dos substratos utilizados. Nesse trabalho utilizaram-se dois tipos de substratos: lâminas de vidro, onde foram depositados os metais usados como substrato, e eletrodos interdigitados de cobre revestido com camada de estanho, prontos para a utilização [38;119]. Os eletrodos interdigitados foram confeccionados e cedidos pelo professor Jonas Gruber, da Universidade de São Paulo.

As lâminas de vidro de *Microscope Slides cat nº 7102 - Bioslide* (ver Figura 16) foram primeiramente cortadas em peças com uma área de aproximadamente 75 mm²; em seguida, colocadas em acetona em banho ultrassônico durante 20 minutos, para remoção de gordura e sujeira. Logo após, as lâminas foram colocadas em isopropanol

e novamente em banho ultrassônico para a remoção dos resíduos de acetona. Em seguida, as amostras foram lavadas em água destilada. Por último, as lâminas foram secas em jato de ar comprimido, estando prontas para a deposição dos filmes finos.

Os eletrodos interdigitados podem ser reutilizados. Dessa forma, a limpeza foi feita utilizando-se o solvente usado no filme fino depositado.

A Figura 16 mostra duas imagens dos substratos utilizados no trabalho: a lâmina de vidro já cortada em peça para a utilização e o eletrodo interdigitado de cobre revestido com camada de estanho sobre fibra de vidro.

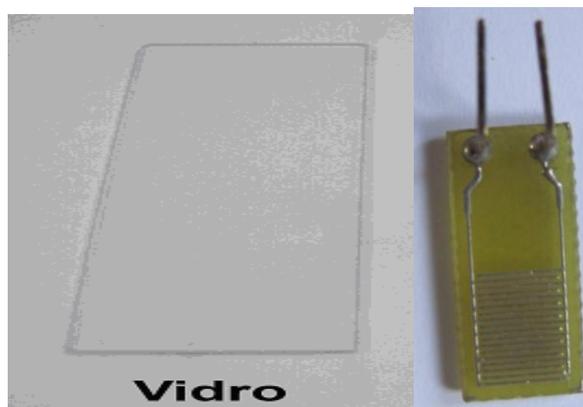


Figura 16 – Substrato de vidro *Microscope Slides cat nº 7102 – Bioslide* (à esquerda). Eletrodos interdigitados de cobre revestido com camada de estanho sobre fibra de vidro (à direita).

3.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

A matriz polimérica utilizada para a preparação dos compósitos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas foi feita a partir de uma solução de 115 mg de PVA em 1 ml de 1,2-diclorobenzeno ($C_6H_5Cl_2$). Essa solução foi colocada em um agitador magnético para homogeneização da solução a uma temperatura de 80 °C por 60 minutos, conforme [157].

Os dois tipos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) utilizados são os NTCPMs e NTC_6 da África do Sul e Unicamp, respectivamente. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram preparados como segue: 0,25 mg de NTCPMs em 1 ml de 1,2- diclorobenzeno ($C_6H_5Cl_2$). Essa mistura foi colocada em banho ultrassônico durante 30 min. A deposição foi feita variando a concentração do

compósito sobre o eletrodo interdigitado de 0,5% a 20% em massa. Ambas as soluções foram misturadas à temperatura ambiente numa proporção escolhida, no final, de NTCPMs/PVA de 0,5% em massa (no caso de NTC₆ a concentração foi de 9,0% em massa). Essas concentrações foram previamente selecionadas por meio do valor das medidas das resistências elétricas que ficaram em torno de 1 MΩ. Portanto, foi utilizada a concentração de 0,5% que corresponde a 0,25 mg/ml (NTCPMs) + 115mg/ml (PVA) para a produção do filme, diminuindo assim a quantidade de nanotubos utilizados. Não foi possível medir a espessura do filme fino por causa do aglomerado de nanotubos de carbono no substrato, fazendo com que fossem movidos durante o processo de medida de perfilometria.

Depois desses procedimentos, o recipiente contendo a mistura e o agitador magnético foi levado à placa de agitação durante 1 hora para homogeneização da solução. Assim, retirada do agitador, a solução está pronta para a deposição.

O procedimento para preparação com compósito de N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA foi semelhante ao compósito de NTCPMs e PVA, como mencionado anteriormente.

3.4 CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Os dispositivos foram construídos primeiramente em lâminas de vidro. Após a limpeza das lâminas, depositaram-se trilhas metálicas de alumínio, utilizando uma máscara de sombreamento. Para isso, utilizou-se uma evaporadora de metais Siemens, com vácuo de 5×10^{-5} Torr. Sobre as trilhas de alumínio depositou-se o compósito polimérico contendo os nanotubos de carbono, formando um filme com aspecto rugoso e preto. A deposição da solução com compósito foi feita utilizando-se a técnica de deposição, que consiste no gotejamento da solução sobre o substrato, até a formação do filme; após isso, esperou-se a evaporação completa do solvente. A conexão com o circuito externo foi feita com fios de Au colados com cola carbono *Fluka Chemie* adquirida comercialmente da Sigma Aldrich – Biochemika, conforme a Figura 17.

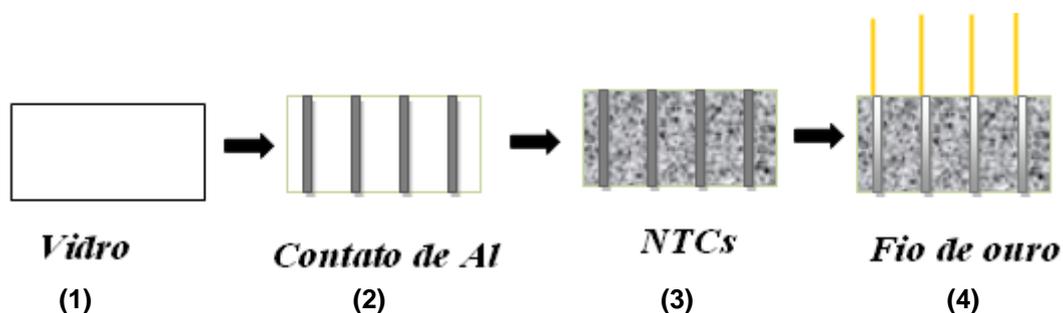


Figura 17 – Etapas de deposição das lâminas de vidro em compósito. São: (1) vidro limpo, (2) vidro com contato de alumínio; (3) vidro com compósito e (4) vidro com fio de ouro.

Durante a etapa de deposição das lâminas de vidro, duas dificuldades ocorreram: a colagem dos fios de ouro e os desprendimentos dos fios de ouro no substrato durante a medida elétrica. Os fios de ouro se desprendiam sempre nos substratos por causa da alta pressão de vapor dos solventes dentro da câmara.

Devido às dificuldades na confecção dos dispositivos utilizando-se substratos de vidro, principalmente na realização de medidas elétricas com os fios de Au, os substratos de vidro foram substituídos por eletrodos interdigitados de cobre¹⁰ com comprimento $L = 20$ mm, distância entre cada par de eletrodos $0,3$ mm e um total de 9 pares (ver Figura 18). Esses substratos de fibra de vidro são comumente usados em placas de circuitos impressos eletrônicos por serem mais baratos e simples.

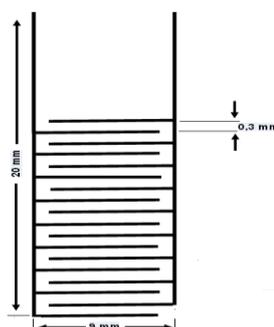


Figura 18 – Ilustração dos eletrodos interdigitados de cobre com comprimento $L = 20$ mm, distância entre cada par de eletrodos $0,3$ mm e um total de 9 pares, com área 180 mm².

¹⁰ É um circuito eletrônico sobre uma camada de fibra de vidro contendo 18 canais (interdigitados) de 20 mm de comprimento com distância entre cada par de eletrodo de $0,3$ mm.

Com a substituição do substrato de vidro pelos eletrodos interdigitados, a preparação dos dispositivos ficou mais simples, excluindo os passos de evaporação das trilhas metálicas. Assim, depositou-se o compósito com os nanotubos de carbono sobre o eletrodo, conforme Figura 19, pelo mesmo processo descrito anteriormente.

A deposição do compósito sobre o eletrodo foi feita em três etapas: primeiramente depositaram-se 30 µl da solução deixando o substrato em temperatura ambiente para evaporação do solvente; o procedimento foi repetido em mais duas etapas, depositando-se 35 µl e 20 µl, totalizando 85 µl de solução. Esse procedimento foi feito a fim de evitar o extravasamento da solução e o desperdício de material. As medidas elétricas dos sensores foram feitas sempre no dia posterior à construção dos dispositivos, para que fosse permitida a completa evaporação do solvente sobre o eletrodo interdigitado.

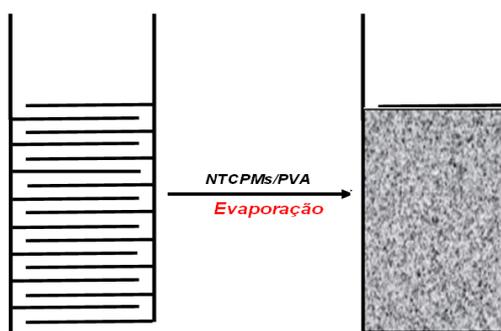


Figura 19 – Etapa de deposição do compósito nos eletrodos interdigitados (da esquerda para a direita).

A grandeza utilizada para a quantificação da concentração neste trabalho foi ppm (partes por milhão), por ser esta a forma encontrada na literatura para identificação da taxa de concentração do gás para os sensores. A concentração em partes por milhão define quantas partes do soluto existem em um milhão de partes da solução (em volume ou em massa) [87].

- 1 ppm = 1 parte do soluto/ 10⁶ partes de solução

A concentração em ppm expressa em massa/volume – ppm (m/v): unidade usada para expressar concentrações de soluções muito diluídas.

- 1 ppm (m/v) = 1 mg de soluto/ 1 litro de solução

$$C_{\text{ppm}} = m_{\text{soluto(mg)}} / V_{\text{solução(litro)}} \quad (7)$$

$$\text{ppm} = m_i / m_{\text{total}} \times 10^6$$

3.5 MEDIDAS ELÉTRICAS

Para a caracterização elétrica dos sensores químicos baseados nas três nanoestruturas de carbono, foi especialmente projetada e construída uma câmara de teste mencionada no capítulo 3. Todos os componentes foram comprados separadamente e o equipamento foi montado. O sistema permitiu a caracterização inicial dos sensores químicos. Os parâmetros analisados foram a resistência elétrica, condutância, capacitância, tempo de resposta e frequência.

As medidas elétricas AC foram feitas utilizando um equipamento LCR 4284A da Agilent Technologies (da expressão em inglês Inductance (L), Capacitance (C), e Resistance (R)), sendo a faixa de medida deste equipamento entre 20 Hz e 1 MHz. . Neste trabalho o sensor químico foi caracterizado usando-se a indutância, a capacitância e a resistência.

A montagem experimental utilizada nas medidas elétricas é mostrada na Figura 20. Os ajustes de tensão e frequência para a aquisição dos dados foram feitos utilizando-se um programa desenvolvido em LabView, que realiza as medidas e grava em arquivo txt. Foi medida a mudança da condutância e capacitância do sensor químico durante a exposição aos vapores de analito (metanol, etanol, acetona, tolueno, clorofórmio e isopropanol), empregando-se um sinal de entrada AC com uma amplitude de 500 mV, para estudo de várias frequências.

Para as primeiras medidas elétricas AC, foi utilizado um recipiente de vidro fechado de 200 ml com altura de 10 cm, para detecção de vários vapores de solventes. O sensor químico foi posicionado na tampa de rosca, na parte superior do recipiente. Depois que o sensor químico foi instalado, imediatamente foi selado com filme PVC (cloreto de polivinil) transparente para os experimentos. A tampa contém três orifícios. Através de dois deles, passa o sensor, cujos terminais de contatos elétricos tornam-se acessíveis externamente para a realização das medidas elétricas dos experimentos. Pelo terceiro orifício são introduzidos os solventes na câmara (ver Figura 20).

As medidas prospectivas foram realizadas expondo-se os dispositivos (sensores químicos) a diversos solventes. A concentração de cada solvente dentro do recipiente foi mantida fixa em 50 μ l/200 ml. Também foram feitas medidas sem a exposição ao solvente, ou seja, no ambiente. O analito foi inserido na câmara com utilização de uma micropipeta (1,5 - 50 μ l) durante 5 minutos. As medições foram

iniciadas após a inserção do analito (solventes) para permitir a completa evaporação deste.

Essas medidas elétricas tiveram como objetivo definir uma faixa de frequência de medida adequada e as respostas para concentrações maiores.

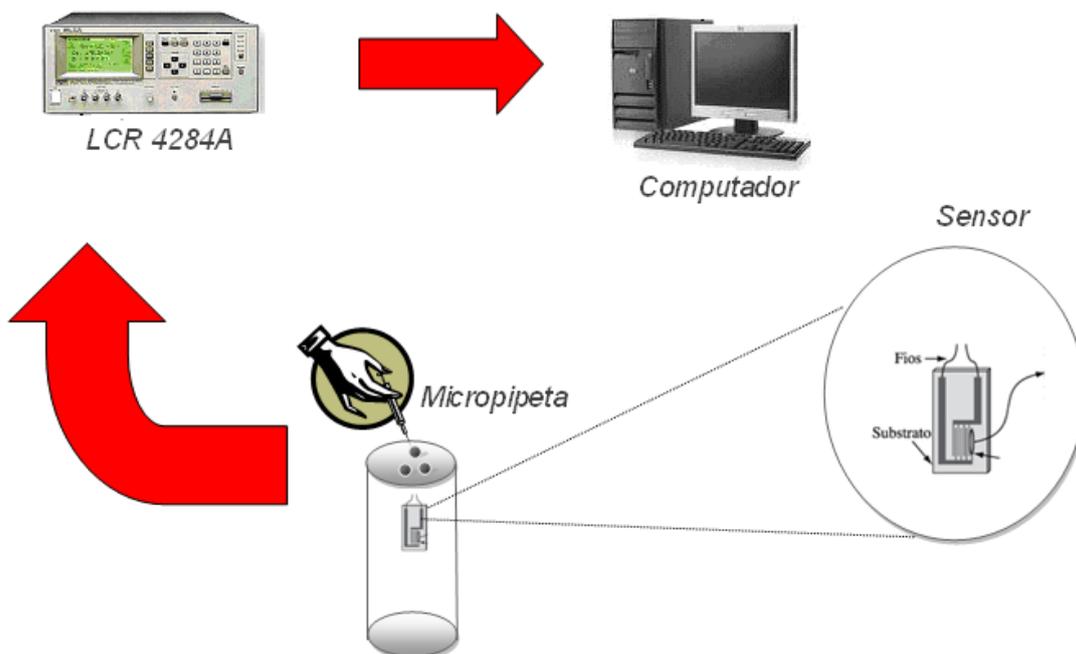


Figura 20 – Representação esquemática do sistema utilizado para a injeção de solvente na câmara com emprego de um sensor químico. A informação é levada ao equipamento LCR 4284A diretamente ligado ao computador.

Depois das medidas iniciais prospectivas, foi utilizado outro recipiente de 3200 ml com altura de 29 cm para adquirir novos dados elétricos, variando as concentrações dos solventes de 1,5 μl a 7,5 μl . Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

O ciclo de exposição e recuperação dos sensores químicos foi realizado da seguinte forma: primeiramente esperou-se a estabilização dos dispositivos criando-se uma linha de base. Após a estabilização dos sensores, uma amostra do analito (solvente) foi injetada por meio de uma micropipeta (1 a 50 μl) na câmara de ensaios.

Uma nova câmara foi utilizada no experimento (ver Figura 21). A tampa continha três orifícios, nos quais os terminais de contatos elétricos dos eletrodos ficaram presos para as medidas. Dois orifícios ficaram presos aos sensores. Durante a

exposição ao solvente, o sensor foi alternado dentro e fora da câmara. A tampa da câmara foi girada, formando um ângulo de 180° de forma que o sensor permanecesse dentro da câmara (gases analitos) (ver Figura 21-a) ou fora da câmara (ar) (ver Figura 21-b). Assim o sensor foi submetido aos vapores da câmara interna e ao ar. A resposta dos sensores foi convertida para a forma digital e os sinais foram gravados no computador.

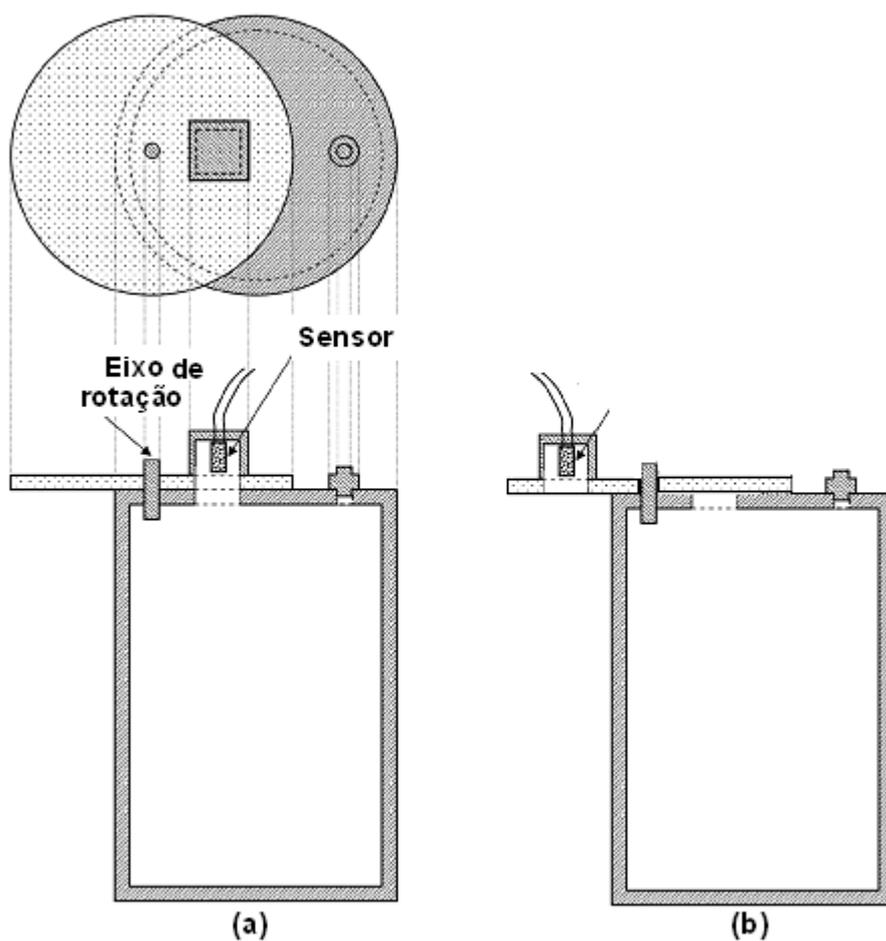


Figura 21 – Câmara de exposição ao vapor químico utilizado neste trabalho. Sensor dentro da câmara exposto ao vapor analisado (a) e sensor removido da câmara com giro de 180° , sendo exposto ao ar (b).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos a partir das medidas elétricas DC e AC nos sensores químicos baseados em nanotubos de carbono de paredes múltiplas, sem dopagem e dopados com nitrogênio, e nanoespiras de carbono, para diversos solventes e amadurecimentos de alguns frutos.

4.1 VAPORES QUÍMICOS VOLÁTEIS

4.1.1 Resistência inicial dos sensores

Depois da montagem da câmara, iniciamos as medidas elétricas, feitas em sensores químicos produzidos sobre eletrodos interdigitados de cobre coberto com estanho. A deposição foi feita variando-se a concentração dos nanotubos de carbono no compósito de 0,5% a 20% em massa.

A primeira fase do estudo dos nanotubos de carbono foi relacionada à concentração dos compósitos. Para obtenção da resistência do filme fino de 1 M Ω , foi realizada medida de quatro pontas, utilizando-se os substratos de vidro com equipamento Keithley 230 *programmable voltage*. Para as medidas AC, foi usado equipamento Agilent LCR na obtenção da condutância. Com cálculos matemáticos, foi obtida a resistência a partir dos dados da condutância.

Em relação aos dados obtidos, observamos que, para todas as concentrações, o valor da resistência do filme ficou em torno de 1 M Ω nas medidas elétricas DC e AC.

Nessa fase, o experimento realizado sobre o grau e a natureza da interação desses sensores com solventes voláteis foi realizado de forma bastante simplificada, com objetivo único de observar a existência ou não de resposta para algum desses dispositivos, como, por exemplo, a resistência.

4.1.2 Variação da frequência do etanol

A variação simultânea da condutância G e da capacitância C foi continuamente monitorada durante o experimento, sendo obtidos dois resultados com informações complementares na detecção de vapores químicos [138-140;157]. A partir desses

dados podemos demonstrar que a resposta AC do sensor químico depende da frequência para G e C . Então, foram realizadas as medidas no intervalo de frequências de $100 \leq f \leq 27$ kHz, com uma nova sequência de medições, totalizando 80, iniciada a cada minuto para etanol (ver Figura 22).

Após a introdução de etanol, o sensor ficou exposto ao vapor de etanol por 5 minutos, incluindo-se o tempo de evaporação do etanol, e em seguida tal sensor foi removido e exposto novamente ao ar. Foram construídas com estes dados as curvas da $C(t)$ e $G(t)$, onde t é o tempo (ver Figuras 22-a e 22-b). O procedimento experimental utilizado não garante o conhecimento exato da concentração de vapor de substância que ficou na câmara de 200 ml. A quantidade de vapor na amostra pode variar ligeiramente de acordo com diversos fatores, como temperatura e a manipulação da amostra. Por isso, as medidas foram realizadas com temperatura entre 20 e 24 °C. O mesmo procedimento foi realizado para outros solventes mencionados. Etanol e metanol foram introduzidos com o auxílio de uma micropipeta no recipiente, 1 μ l correspondente a uma concentração de etanol no ar de 247 ppm, e 253 ppm para metanol.

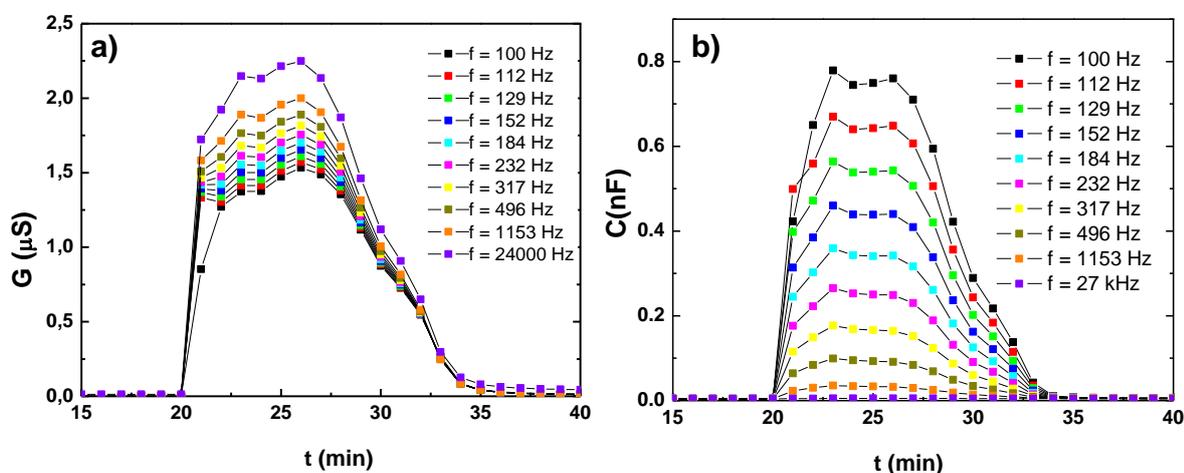


Figura 22 – Resposta da G (a) e C (b) do dispositivo em função do tempo para dispositivo baseado em compósito de NTCPMs/PVA exposto a uma concentração de 12 000 ppm de etanol (etanol introduzido em $t = 20$ min, sensor removido ao ambiente em $t = 25$ min) para os valores de frequência diferentes.

Essas medidas preliminares objetivaram observar o comportamento das curvas para algumas frequências. Esse procedimento de medição serve, ainda, para assegurar que a amostra foi medida em diferentes frequências sob as mesmas

condições de pressão parcial de vapor, correspondentes a um determinado período de tempo, mostrando a resposta do sensor para as frequências sob circunstâncias físico-químicas idênticas. Pode ser visto claramente que ambos, C e G , respondem rapidamente à exposição ao etanol no recipiente, numa concentração de aproximadamente de 12 000 ppm.

Usando os dados das Figuras 22-a e 22-b é possível calcular a variação de sensibilidade C e G (ΔC e ΔG , respectivamente) no dispositivo utilizando-se compósito de NTCPMs/PVA (ver Figura 23) no instante de 40 min. A condutância observada foi de aproximadamente $0,5 \mu\text{S}$.

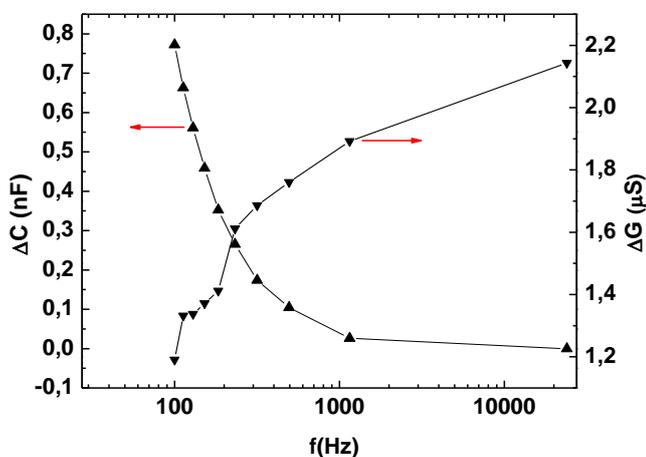


Figura 23 – ΔG e ΔC para sensor químico cujo dado é apresentado na Figura 22, baseado em compósito de NTCPMs/PVA em função da frequência, quando exposto ao etanol.

Na Figura 23 é mostrada a variação de condutância (ΔG) e capacitância (ΔC) para o sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA, quando exposto ao etanol, em função de frequência. Os valores obtidos para ΔC e ΔG nos intervalos de $100 < f < 27 \text{ kHz}$ são maiores do que os relatados para valores DC ou até mesmo para valores medidos AC nos dispositivos de filmes finos de polímero [80], ou seja, dispositivos sem nanotubos de carbono. As tendências qualitativas similares foram obtidas igualmente com os dispositivos baseados em compósito de NTC_6/PVA , indicando comportamento similar utilizando os nanotubos de carbono diferentes.

ΔC e ΔG são fortemente dependentes de f , demonstrando que a frequência da medida deve ser cuidadosamente selecionada para garantir uma resposta máxima. O mecanismo de adsorção é responsável pela variação da sensibilidade dos NTCPMs com etanol. O etanol é adsorvido na superfície na estrutura do NTCPMs, ocorrendo o aumento da condutividade do material [32;35;38;119;158].

4.1.3 Variação da frequência do metanol

Os mesmos procedimentos experimentais realizados usando etanol foram feitos para o metanol (ver Figura 24-a e 24-b). A partir desses dados, podemos demonstrar que a medida elétrica AC do sensor químico depende da frequência.

Observamos que, numa concentração de 12 700 ppm, o sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA responde lentamente à introdução de metanol no recipiente. Observou-se um aumento considerável na condutividade elétrica, em resposta à adsorção de gases do vapor de metanol, mostrando uma variação da sensibilidade, mesmo em temperatura ambiente.

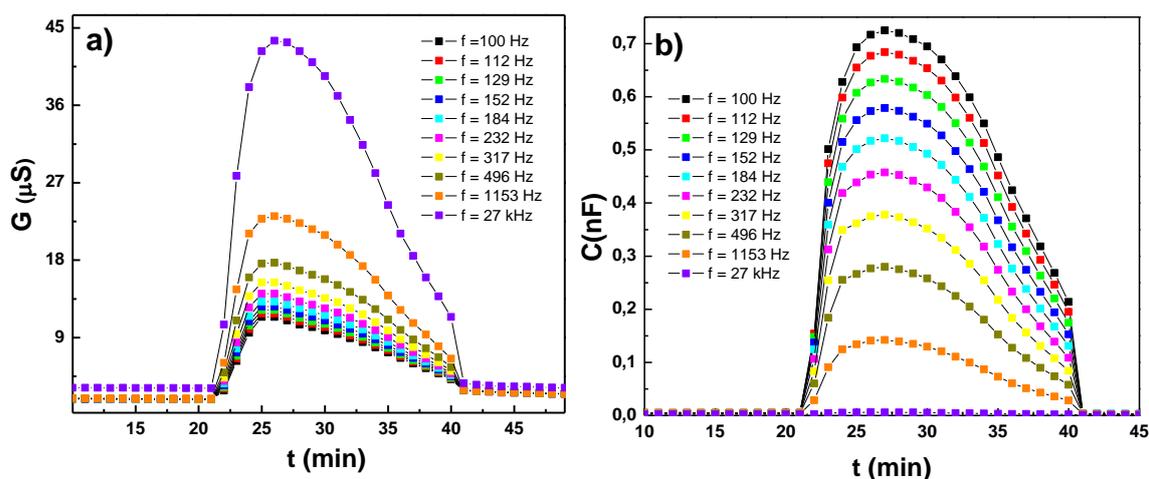


Figura 24 – Resposta da G (a) e C (b) do dispositivo em função do tempo para dispositivo baseado em compósitos de NTCPMs/PVA exposto a uma concentração de 12 700 ppm de metanol (metanol introduzido em $t = 22$ min, sensor removido ao ambiente em $t = 29$ min) para os valores de frequência diferentes.

A Figura 25 mostra a ΔG e ΔC que correspondem ao instante de tempo 40 minutos para vapor de metanol das medidas realizadas. Com base nos dados das Figuras 24-a e 24-b, é possível calcular a ΔC e ΔG do dispositivo com emprego de compósito de NTCPMs/PVA. Os resultados apresentaram o comportamento similar para NTC₆/PVA.

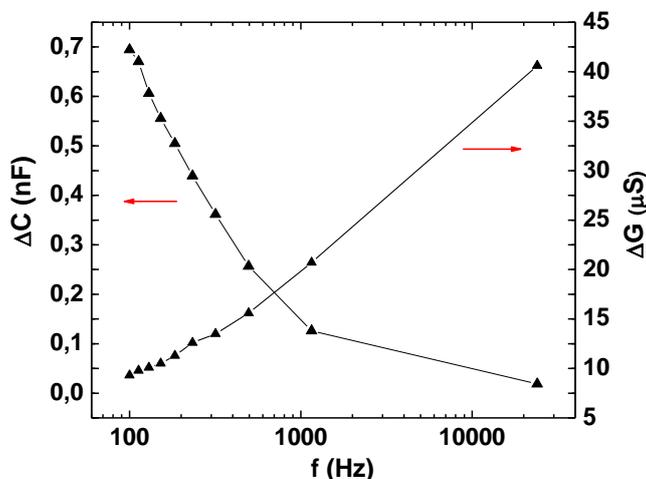


Figura 25 – ΔG e ΔC para sensor químico cujo dado é apresentado na Figura 24, baseado em compósito de NTCPMs/PVA em função da frequência, quando exposto ao metanol.

4.1.4 Varredura das frequências de medidas elétricas AC

Este estudo possibilitou definir uma faixa de frequência de medida na qual ocorre maior sensibilidade de operação dos dispositivos, facilitando o desenvolvimento de equipamento mais simples e barato, e permitiu a realização de medidas elétricas em campo.

Do ponto de vista prático, seria mais fácil usar os dispositivos que operam na entrada AC modulado em $f = 50$ ou 60 Hz. O funcionamento do equipamento do sensor em tais frequências exigiria circuitos mais simples porque a energia elétrica AC é fornecida pelas companhias energéticas distribuidoras usualmente nessas frequências [38].

Para a capacitância e a condutância em função da varredura da frequência, foram realizadas cinco medidas em cinco dias consecutivos, durante a exposição ao etanol, numa concentração de 12 000 ppm. Observamos uma leve mudança na condutância e capacitância nos cinco dias de medidas elétricas (ver Figura 26).

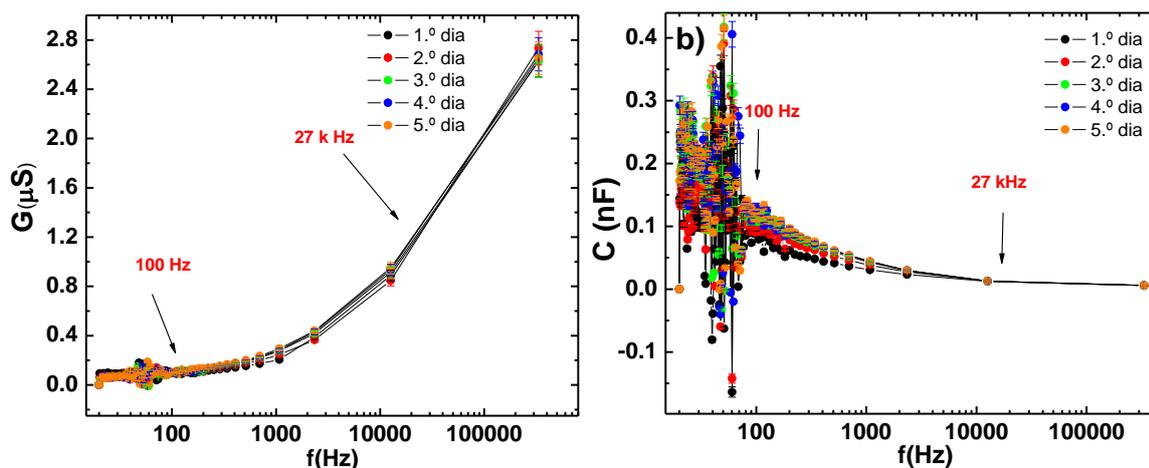


Figura 26 – A condutância G (a) e capacitância C (b) em função da varredura da frequência, observadas nos dispositivos que utilizam compósitos de NTCPMs/PVA em cinco medidas elétricas durante cinco dias consecutivos. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor medido, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

Após terem sido feitas as varreduras de frequências (ver Figura 26), vimos que há uma relação de ruído muito elevada na faixa $50 < f < 80$ Hz para condutância G e capacitância C . Posteriormente, foram realizadas outras medidas elétricas AC a baixas frequências durante várias exposições, antes e depois de o sensor ser exposto ao etanol. Foi observado que, nessa faixa, tanto na condutância quanto na capacitância aparece um padrão de ruído que se repete antes da exposição do solvente. Esse padrão de ruído apresenta uma função envelope decorrente do substrato de fibra de vidro e da própria sujeira eletromagnética na rede elétrica, uma vez que os eletrodos interdigitados sem filme depositado sobre eles, ou com um filme de PVA sem nanotubos, mostram o mesmo padrão de ruído. Portanto, esse padrão de ruído não está relacionado com os nanotubos (ver Figura 27-a) e nem com o etanol (ver Figura 27-b).

A Figura 27 mostra detalhe da medida de C de dispositivos baseados em materiais compósitos de NTCPMs/PVA. Devido ao ruído, tal faixa de frequência não foi adequada para medições quantitativas e por esse motivo foi evitada. Em frequências baixas, a resposta do sensor abaixo de 1 000 ppm é difícil de distinguir durante a medida por causa do ruído.

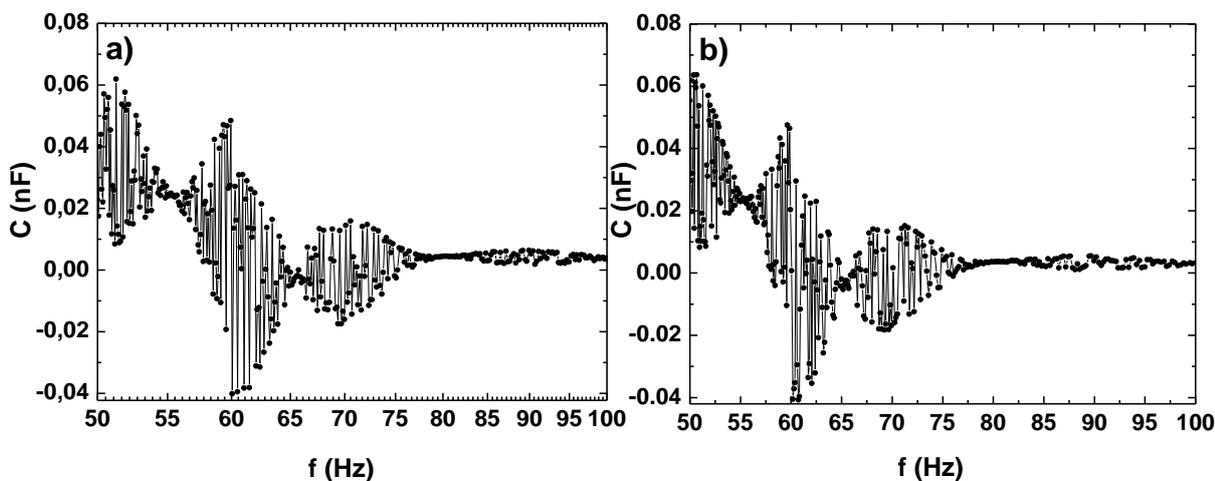


Figura 27 – Padrão de ruído no regime AC observado nos dispositivos que utilizam NTC_{PMs}/PVA e NTC_g/PVA (a) e substrato sem o compósito (b).

4.1.5 Seleção das frequências de medidas elétricas AC

Depois dos resultados descritos na seção 4.1.4, foram escolhidas duas frequências, de 100 Hz e 27 kHz, para o estudo do etanol e do metanol.

A escolha dessas frequências foi devido ao fato de a curva característica ser bastante definida, proporcionando a relativa diminuição do ruído. Assim, para realizar as medidas neste trabalho, utilizaram-se as frequências de 100 Hz e 27 kHz.

Foram realizados cinco ciclos em diferentes concentrações. O teste foi realizado expondo-se o sensor químico em ciclos dinâmicos de adsorção e dessorção de vapor de etanol e metanol para duas frequências. Primeiramente foi exposto o sensor ao ambiente por 10 minutos. Após 10 minutos, o sensor que estava dentro da câmara foi exposto ao etanol por uma hora e, em seguida, removido da câmara. Aconteceu o primeiro ciclo de medida sob temperatura ambiente na câmara hermeticamente fechada. Assim, sucessivamente foram repetidos os mesmos procedimentos para mais quatro ciclos com objetivo de avaliar o potencial de adsorção/dessorção dos dispositivos. Cada período exibiu ciclo e estabilidade¹¹ para a detecção do etanol (ver Figura 28-a e 28-b) e metanol (ver Figura 29-a e 29-b).

¹¹ É a capacidade do sensor de manter, durante certos períodos de tempo, o seu comportamento com relação a cada sinal detectado.

Como pode ser visto nas Figuras 28 e 29 ((a) e (b)), as variações C e G são proporcionais à concentração de etanol no ar, sendo as maiores variações observadas a altas frequências para G e a baixas frequências para C . De igual modo, é possível observar que o sensor recupera seus valores iniciais de C e de G após a remoção do sensor do etanol e do metanol.

Os sensores químicos apresentam as maiores variações de G na frequência 27 kHz. Para exemplificar tal fato, é apresentado na Figura 29 o comportamento da C em função da frequência do sensor baseado em compósito de NTCPMs com PVA. Nota-se que, apesar de haver diferenças entre as curvas na faixa de frequências de 100 e 27 kHz, a maior variabilidade observada no valor de C situa-se em 100 Hz (ver Figura 28).

Esse resultado experimental revelou que a resposta do sensor químico de NTCPMs/PVA apresentou um aumento linear com a concentração, ou seja, quanto maior a concentração de etanol (ver Figura 28-a) e metanol (ver Figura 29-a), maior a resposta do sensor. Para o metanol apresentou uma saturação da curva da G e C numa concentração de 12 700 ppm (ver Figuras 28-b e 29-b).

A Tabela 1 mostra a sensibilidade S_G (%) para os cinco ciclos para etanol e metanol na frequência de 27 kHz.

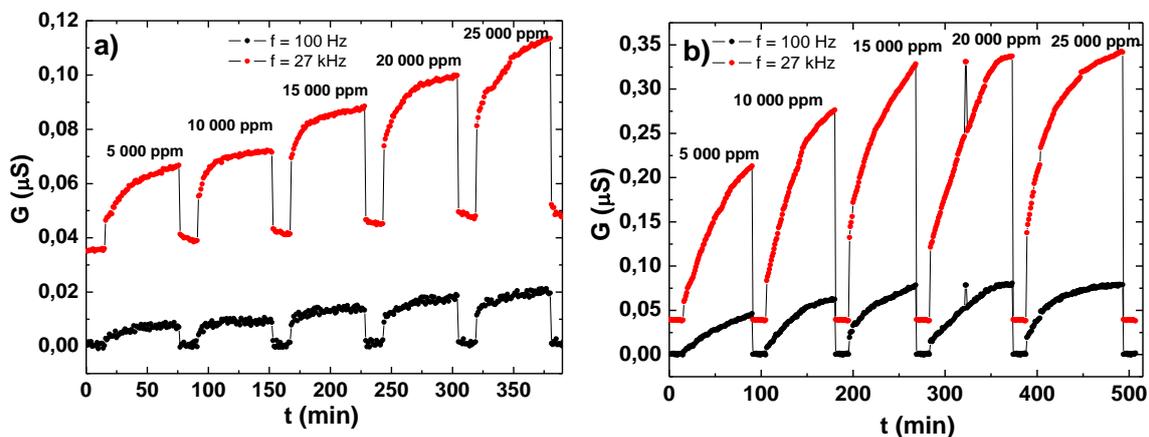


Figura 28 – Variação de G exposto ao etanol (a) e metanol (b), medido numa frequência de 100 Hz e 27 kHz, usando o sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA para quatro ciclos.

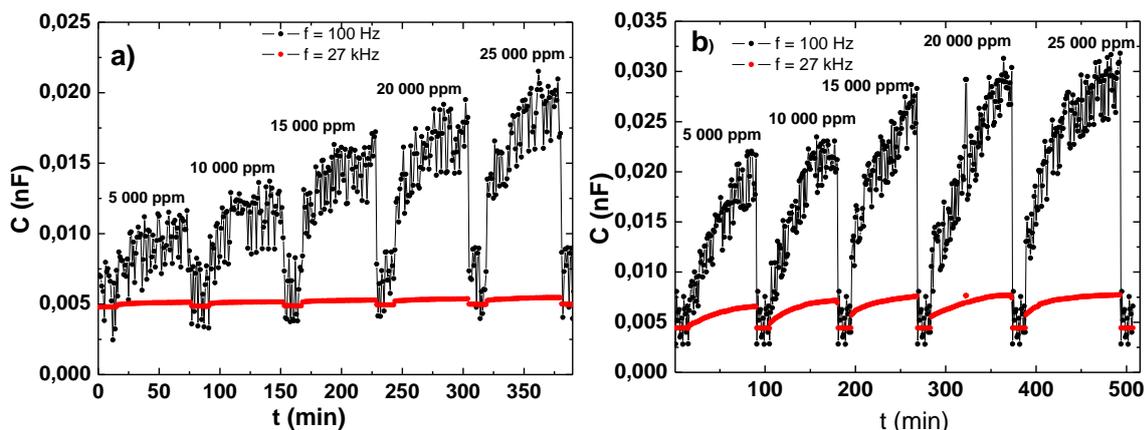


Figura 29 – Variação de C exposto ao etanol (a) e metanol (b), medido numa frequência de 100 Hz e 27 kHz, usando o sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA para quatro ciclos.

Tabela 1 – Resposta da sensibilidade ΔG (%) do etanol e metanol para cada ciclo nas frequências de 100 Hz e 27 kHz no sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA.

Ciclo	Etanol		Metanol	
	$\Delta G(\%)$		$\Delta G(\%)$	
	100 Hz	27 kHz	100 Hz	27 kHz
1º	614	84	3175	422
2º	816	86	4605	599
3º	853	110	5814	701
4º	1086	121	5937	731
5º	1900	132	5942	738

4.2 RESULTADOS COM ETANOL

4.2.1 Variação da concentração

Com base nos resultados experimentais das medidas elétricas acima, partimos para a segunda etapa do trabalho. Foram realizados outras medidas nos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA.

Após os resultados experimentais mencionados, substituímos o recipiente de 200 ml pelo de 3200 ml para utilização de concentrações menores dos solventes.

Esses experimentos foram realizados para os vapores de etanol e metanol. Foram realizados cinco ciclos em diferentes concentrações numa frequência de 27 kHz.

Primeiramente o sensor foi exposto ao ambiente por 300 segundos e, em seguida, a tampa da câmara contendo o sensor foi girada por 180°, de forma que o sensor permaneceu dentro da câmara por 600 segundos e, em seguida, foi removido da câmara. Completou-se o primeiro ciclo. Sucessivamente foram realizados os mesmos procedimentos para os quatro ciclos para o vapor de etanol. No dia seguinte, seguiram-se os quatro ciclos para metanol. O procedimento de realizar a medida no dia seguinte foi necessário para garantir que não houvesse solvente dentro da câmara.

Com câmara de 3200 ml, a transferência do sensor do ar para o ambiente dos vapores de etanol e metanol e vice-versa leva menos de 1 s, pois só requer um deslocamento lateral de um suporte dos sensores.

As condutâncias G e capacitâncias C dos sensores químicos baseados em nanoestruturas de carbono expostos a diferentes concentrações de etanol são mostradas na Figura 30. Uma característica interessante que pode ser observada na Figura 30 refere-se ao estado estacionário de G e C . No caso dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (ver Figura 30-a e 30-b), o estado de equilíbrio é atingido rapidamente após a exposição ao etanol, considerando-se que o intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s.

A diferença da resposta dos sensores químicos baseados em compósitos NTCPMs/PVA e N-NTCPMs/PVA está relacionada com a cinética da interação do etanol com as duas nanoestruturas de carbono. O compósito de N-NTCPMs/PVA apresentou um processo muito lento na resposta temporal apesar de ter a mesma geometria do NTCPMs e material hospedeiro (PVA) quando exposto ao vapor químico (etanol) (ver Figuras 30-c e 30-d).

Observa-se nas Figuras 30-c e 30-d que o problema da detecção de etanol com N-NTCPMs/PVA é o tempo necessário para atingir uma condição de estado estacionário, um problema evidente para maiores concentrações de etanol. Essa limitação pode ser superada se um tempo de exposição constante for utilizado, o que requer a calibração do sistema de medida para essa condição.

Entretanto, no caso da medida de G à frequência de 27 kHz, o etanol pode ser claramente detectado mesmo na concentração de 370 ppm, como pode ser visto na Figura 30-a. O deslocamento aparente da linha base ocorre pelo intervalo do curto período de tempo entre as exposições, necessários para limitar o tempo total do experimento. Quando este tempo é aumentado, os valores iniciais são recuperados.

Os sensores químicos baseados em compósitos de NEC/PVA não podem ser usados para diferenciar diversas concentrações do etanol na câmara (concentrações 370 a 1850 ppm) por causa da variação insignificante de C com a concentração, mas conseguem detectar etanol na câmara (ver Figura 30-f). Pode-se observar que esse sensor exige mais tempo para atingir a condição de estado estacionário (ver Figura 30-e).

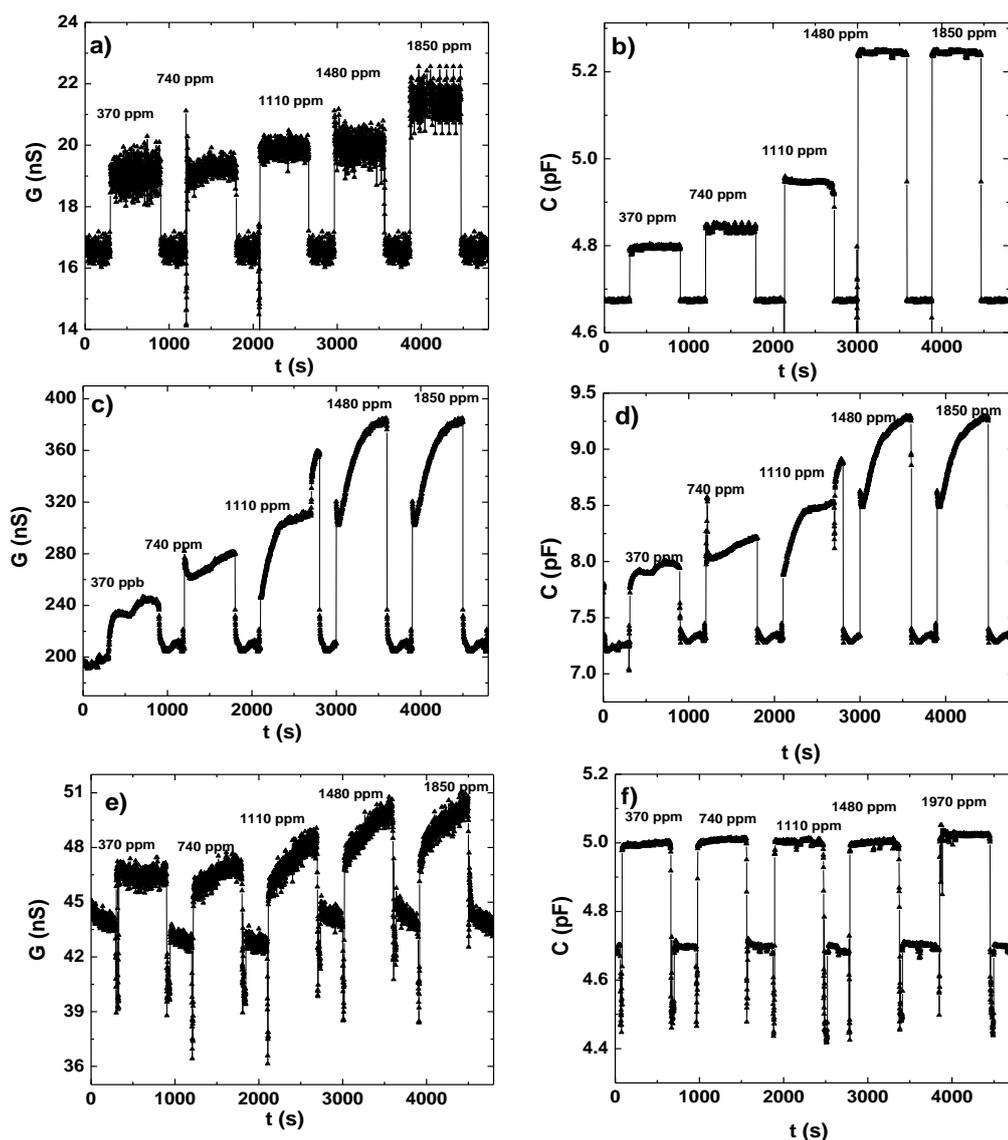


Figura 30 – Evolução de G e C dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (a-b), N-NTCPMs/PVA (c-d) e NEC/PVA (e-f) expostos a diferentes concentrações de etanol. O intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s numa frequência de 27 kHz.

Além dessas dificuldades, existem ainda outras associadas aos sensores químicos baseados em compósitos de NEC/PVA:

- i) elevado ruído nas medidas de condutância;
- ii) variação do ciclo observado quando a concentração é da ordem de 10 s (Figura 30-e, 30-f).

4.2.2 Sensitividade em função da concentração

Usando os dados das Figuras 30 (a-f), calculamos a sensibilidade média dos dispositivos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA nos casos de exposição ao etanol durante a variação da concentração do analito. Os valores médios de G e C são medidos durante a exposição do etanol. Em todos os casos mencionados, G_0 e C_0 foram tomadas como os valores médios das medidas nos cinco minutos anteriores à exposição ao vapor em função da concentração.

As Figuras 31-a e 31-b mostram os valores médios de cinco medidas consecutivas para os três sensores químicos. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor medido, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para os mesmos dispositivos. Essas figuras indicam que a maior sensibilidade para a detecção de etanol ocorreu para o caso dos sensores químicos de N-NTCPMs/PVA. Esse comportamento pode definir claramente a sensibilidade. No entanto, tanto S_G quanto S_C quase atingem a saturação em torno de 1 500 ppm.

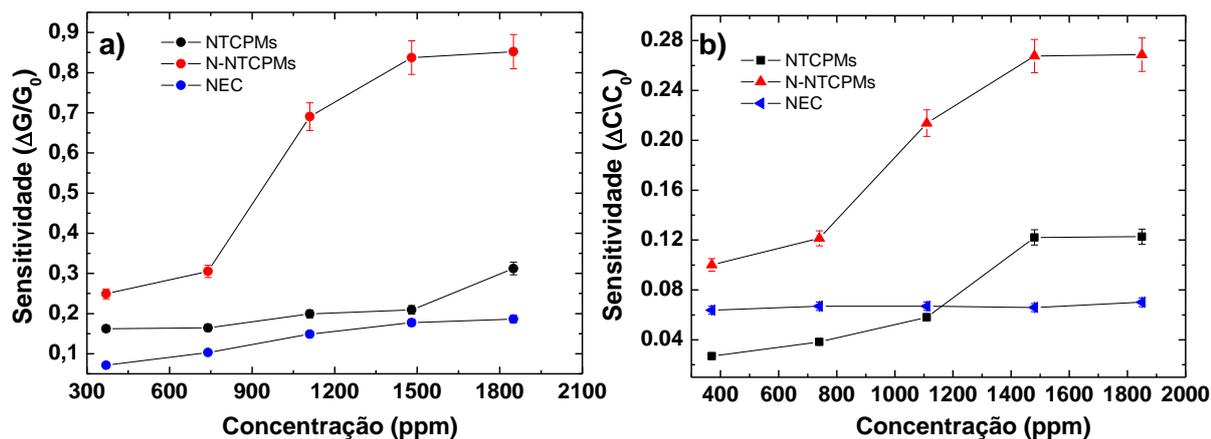


Figura 31 – A média da sensibilidade da condutância S_G (a) e sensibilidade da capacitância S_C (b) em função da concentração do etanol para sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA para cinco ciclos. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor medido sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.

Como a sensibilidade é elevada, o dispositivo de nanotubos dopados com nitrogênio tem potencial como um detector de vazamento do etanol [24].

4.2.3 Resposta temporal

Outros parâmetros importantes na avaliação de um dispositivo para aplicação em sensoriamento são o tempo de resposta e a recuperação. O tempo de resposta de um sensor químico é definido como o tempo necessário para que ocorra uma variação de 90% do valor de equilíbrio dinâmico da G ou da C do sensor após a injeção do etanol. Da mesma forma, o tempo de recuperação é definido como o tempo necessário para que ocorra uma reversão da variação de G ou C de 90% [68;70].

Para essas medições, o solvente foi introduzido no recipiente de vidro de 3200 ml. Em recipiente fechado, os sensores químicos foram expostos a ar (temperatura ambiente) com o solvente já mencionado por 900 segundos (tempo de resposta) seguidos de 300 minutos de exposição a ar (tempo de recuperação).

A Figura 32 mostra o ciclo de resposta e recuperação para os três sensores químicos. A curva de resposta para NTCPMs/PVA mostra uma saturação gradual de sítios de adsorção física do gás analito pelo sensor numa concentração de etanol de 370 ppm. A medida foi realizada a cada 1 s. Os sensores químicos baseados em compósitos de N-NTCPMs apresentaram resposta rápida em torno de 1 s (ver Figura 32-d).

O sensor baseado em compósitos de N-NTCPMs indicou recuperação rápida por volta de 1 s. Essa recuperação rápida está relacionada ao material e à pressão de vapor. Uma energia de ligação baixa com as moléculas de solvente afeta as propriedades elétricas do sensor (ver Figura 32-b e 32-d). Essa baixa energia de ligação permite a liberação rápida do etanol a partir de sítios de ligação.

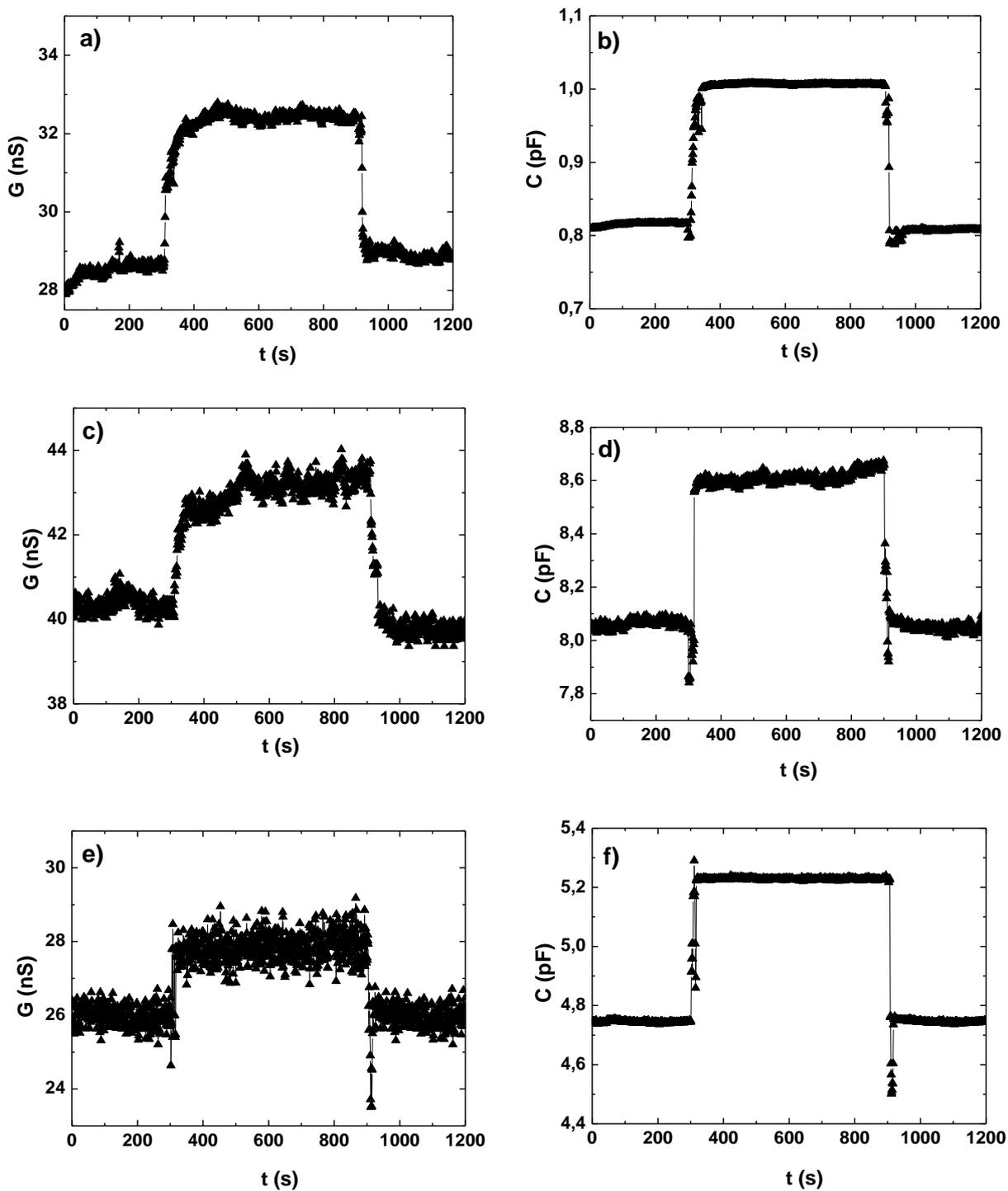


Figura 32 – Resposta de G e C para sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (a-b) N-NTCPMs/PVA (c-d) e NEC/PVA (d-f) ao etanol com uma concentração de 370 ppm.

4.2.4 Reprodutibilidade e estabilidade

Posteriormente, realizamos sequências de 15 medidas antes da introdução do etanol, a fim de verificar a estabilidade e a reprodutibilidade elétrica para cada sensor baseado em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA. Os valores das medidas elétricas se assemelharam à média das medidas.

As medidas foram realizadas em cinco dias consecutivos, à temperatura ambiente entre 20° C e 24° C. Essa medida foi analisada e testada individualmente, repetindo-se a análise por cinco vezes consecutivas. Observou-se a reprodutibilidade do dispositivo antes da exposição ao etanol em compósitos de NTCPMs/PVA e NTC₆/PVA.

A Figura 33 mostra a superposição de todas as medidas realizadas na câmara. Observa-se que tanto os valores dos NTCPMs (ver Figura 33-a) como os de NTC₆ (ver Figura 33-b) apresentaram pequenas variações para os cinco dias.

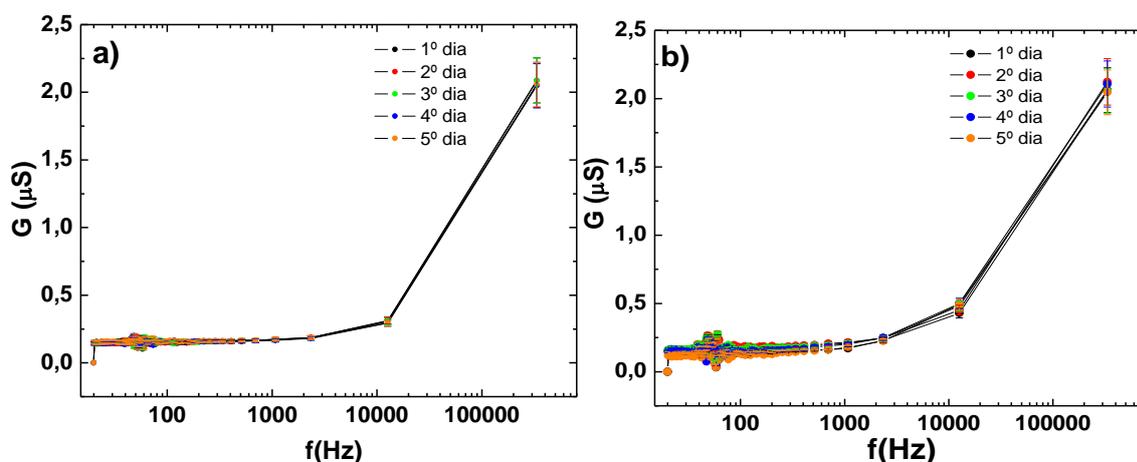


Figura 33 – Reprodutibilidade de G dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (a) e NTC₆/PVA (b) em função da frequência sem exposição ao etanol. Nos gráficos a barra de erro é de aproximadamente 8%, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para os dispositivos.

4.3 RESULTADOS COM METANOL

4.3.1 Variação da concentração

A G e a C dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA expostos a diferentes concentrações de metanol são exemplificadas na Figura 34.

Nesses sensores foi observada uma dificuldade devido à instabilidade da linha de base correspondente a G_0 e C_0 (ver Figuras 34 (a-d)). Para que os valores iniciais sejam recuperados, é necessário que o tempo de medida seja aumentado.

Mesmo considerando esses problemas (i e ii), dentre os três sensores, trata-se da única arquitetura que emprega a geometria utilizada para os dispositivos que permite uma determinação na concentração do metanol.

Nesse experimento, muito embora as etapas de adsorção e dessorção do metanol tenham revelado variações de condutância, a linha de base apresentou alguma flutuação que ocorreu no intervalo de aproximadamente 5 minutos entre as exposições do metanol (ver Figura 34-e). Portanto, é importante determinar a resposta temporal para que os sensores recuperem sua linha de base de origem.

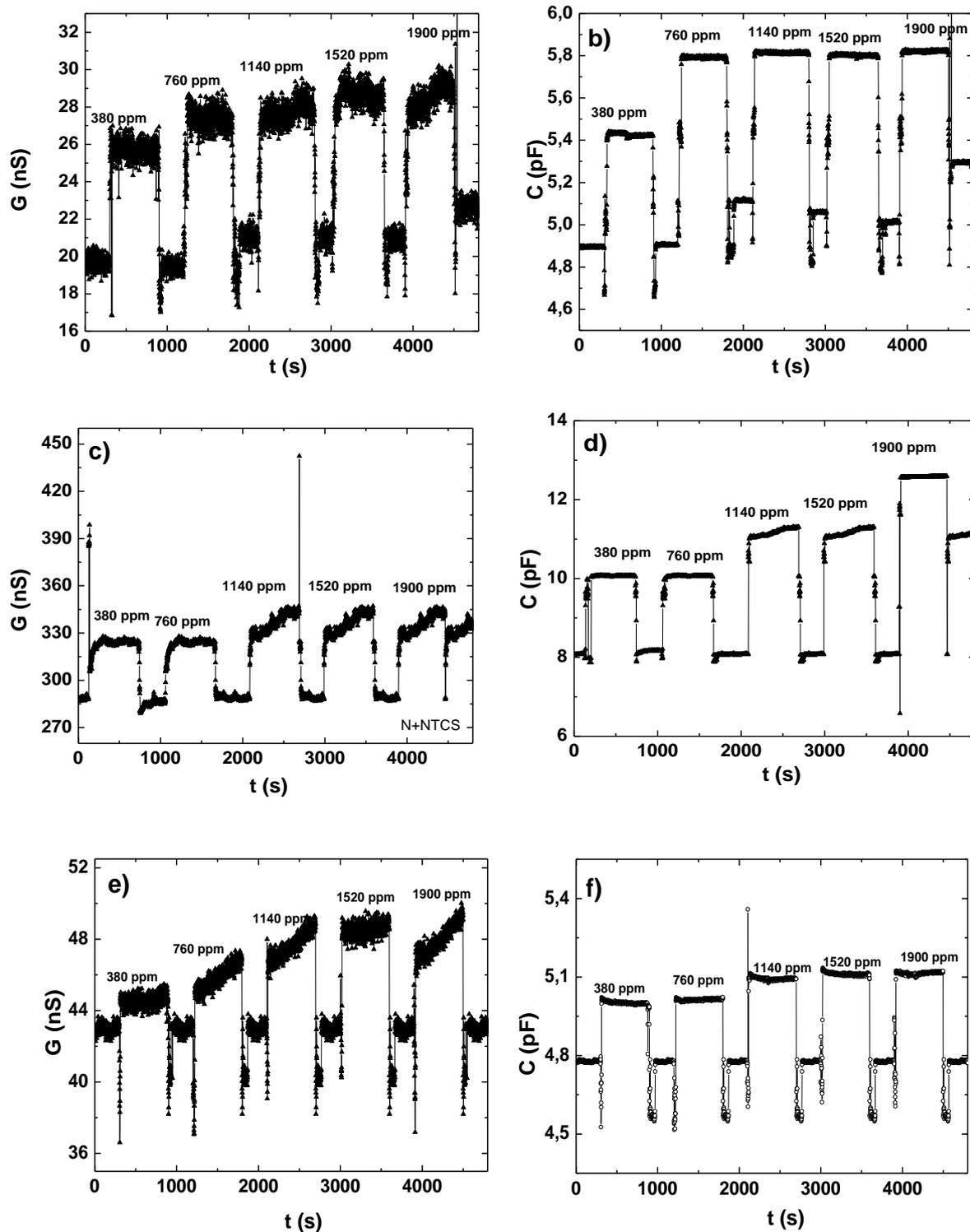


Figura 34 – Evolução de G e C dos sensores químicos baseados em NTCPMs/PVA (a-b), N-NTCPMs/PVA (c-d) e NEC/PVA (e-f) expostos a diferentes concentrações de metanol. O intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s numa frequência de 27 kHz.

4.3.2 Sensitividade ao vapor de metanol

Com os dados das Figuras 34 (a-f), calculamos a sensibilidade média ao vapor de metanol dos dispositivos baseados nas três nanoestruturas de carbono. O metanol foi exposto a cinco concentrações diferentes (380, 760, 1140, 1520 e 1900 ppm).

Em todos os sensores mencionados, G_0 e C_0 foram tomados como os valores médios das medidas nos cinco minutos anteriores à exposição ao vapor em função da concentração.

A Figura 35 apresenta a sensibilidade S_G e S_C dos dispositivos ao metanol. São valores médios obtidos para cada uma das nanoestruturas de carbono. Nesse caso, o maior valor S_G ocorreu para NTCPMs/PVA, enquanto N-NTCPMs/PVA se mostrou maior para o valor S_C . Ambos os dispositivos se apresentaram na linha de base quando expostos ao vapor de metanol. Por essa razão, o NTCPMs/PVA pode ser considerado alternativa viável para medir G , uma vez que S_G é maior do que o valor S_C , chegando a ser quase 15% maior quando a linha de base é ignorada.

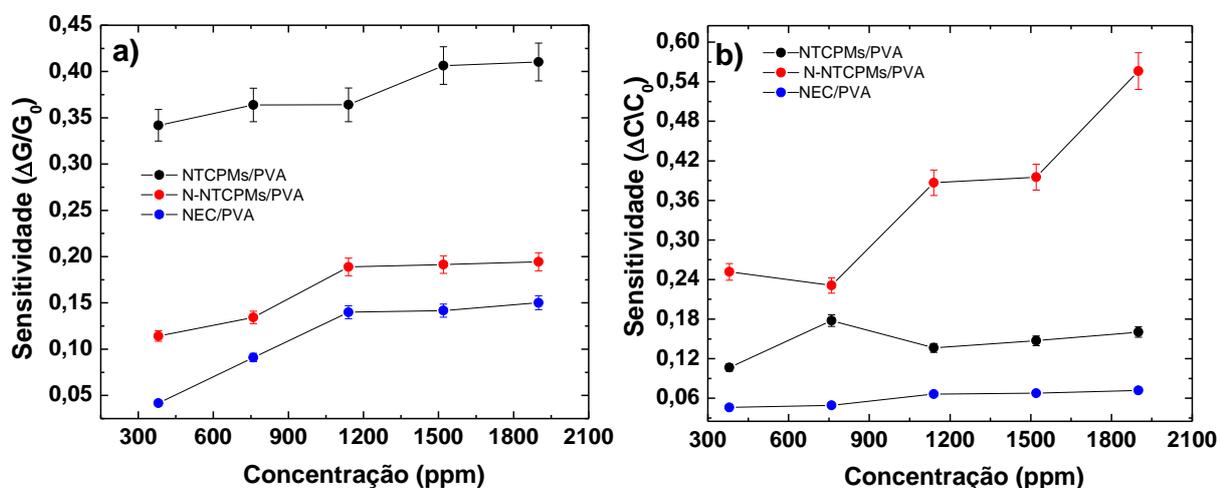


Figura 35 – Sensitividade da condutância S_G (a) e sensibilidade da capacitância S_C (b) em função da concentração do metanol para sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA para várias concentrações controladas. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5%, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.

Essas medidas demonstram que as três nanoestruturas de carbono de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA mostram diferentes respostas quando expostas a etanol e metanol, por exemplo.

4.3.3 Resposta temporal

Para o metanol, primeiramente o sensor foi posicionado dentro da câmara com volume de 3200 ml. A frequência utilizada foi de 27 kHz, com concentração de 380 ppm claramente detectada. A medida foi realizada em intervalos de 1 s.

O tempo de subida para NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA foi em torno de 5 s, 6 s e 10 s, respectivamente (ver Figuras 36-b, 36-d e 36-f).

Dessa forma, o sensor químico baseado em N-NTCPMs/PVA passa a interagir com o metanol. O tempo de recuperação é rápido, em torno de 1 s, atingindo-se a seguir o estado de equilíbrio.

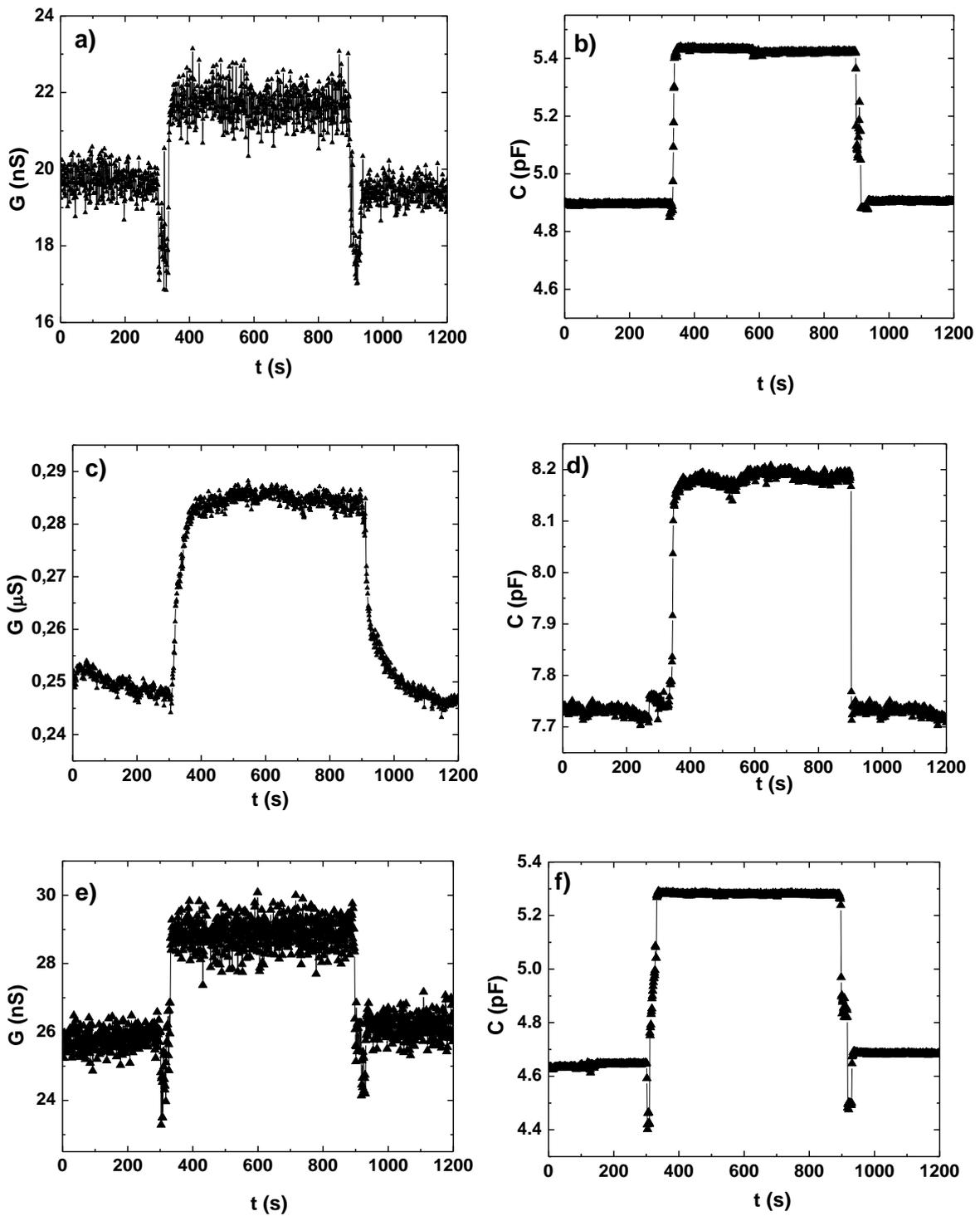


Figura 36 – Resposta de G e C para sensor químico baseado em compósitos de NTCPMs/PVA (a-b), N-NTCPMs/PVA (c-d) e NEC/PVA (d-f) ao metanol com concentração de 370 ppm.

4.4 RESULTADOS COM ACETONA, ISOPROPANOL E CLOROFÓRMIO

4.4.1 Introdução

Outros vapores químicos estudados foram clorofórmio, isopropanol e acetona, com densidade de $0,786 \text{ g/cm}^3$, $1,48 \text{ g/cm}^3$ e $0,792 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

4.4.2 Variação da concentração

A fim de investigar a dependência do tempo de resposta do sensor químico a isopropanol, acetona e clorofórmio, realizaram-se medidas elétricas AC. Foram expostos os vapores na presença do sensor, obtendo-se os dados da capacitância e da condutância em função do tempo para cinco ciclos.

O sensor de NTCPMs/PVA foi submetido a cinco ciclos de exposição sucessivos a isopropanol, acetona e clorofórmio. Primeiramente, o sensor foi exposto ao ambiente por 300 segundos e, em seguida, a tampa da câmara que continha o sensor foi girada por 180° , de forma que ele permanecesse dentro da câmara por 600 segundos; em seguida, o sensor foi removido da câmara, para que voltasse a sua posição inicial. Completou-se, assim, o primeiro ciclo. Foram realizados mais quatro ciclos para cada vapor de isopropanol, acetona e clorofórmio, sucessivamente.

O comportamento dos dispositivos durante a interação com vapores de isopropanol, acetona e clorofórmio é apresentado nas Figuras 37, 38 e 39. Nesse experimento, apenas um dispositivo foi utilizado por vez para os testes de interação com cada volátil.

Novamente, seguindo o mesmo ciclo de adsorção e dessorção com voláteis (sempre iniciado com a etapa de exposição ao ar), pôde ser observado que em todos os dispositivos são os voláteis que produzem o efeito de resposta rápida na variação da capacitância e da condutância.

Para os sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, o estado de equilíbrio é atingido rapidamente na exposição aos vapores de clorofórmio, isopropanol e acetona (ver Figuras 37-39). À medida que a concentração varia, a capacitância não sofre variações significativas. Conclui-se que devido a variação quase insignificante de C para os sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs, estes não poderão ser usados para diferenciar as concentrações de clorofórmio (ver Figura 37), isopropanol (ver Figura 38) e acetona (ver Figura 39) dentro da câmara, mas conseguirão detectar o solvente que existe dentro da câmara.

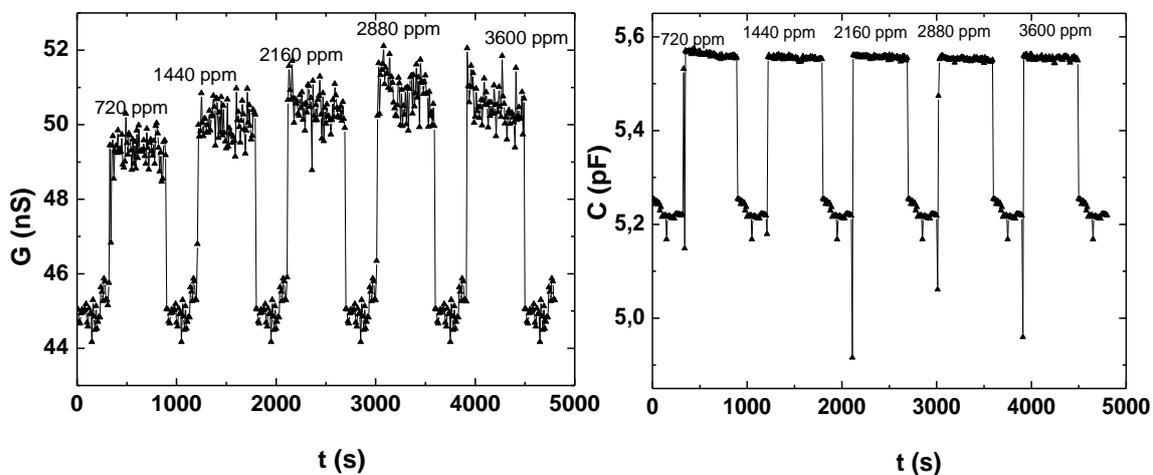


Figura 37 – Evolução de G (a) e C (b) do sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA exposto a diferentes concentrações de clorofórmio. O intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s.

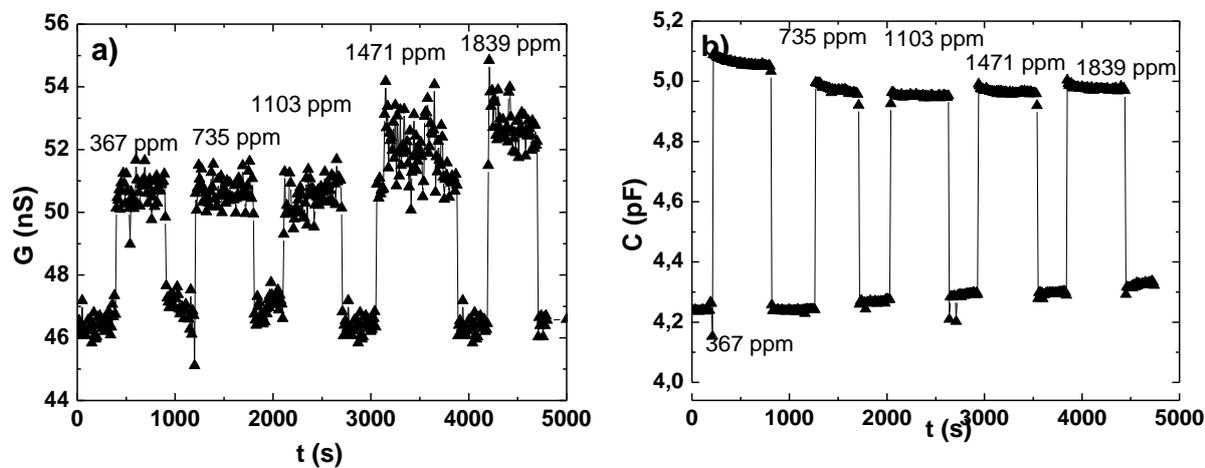


Figura 38 – Evolução de G (a) e C (b) do sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA exposto a diferentes concentrações de isopropanol. O intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s.

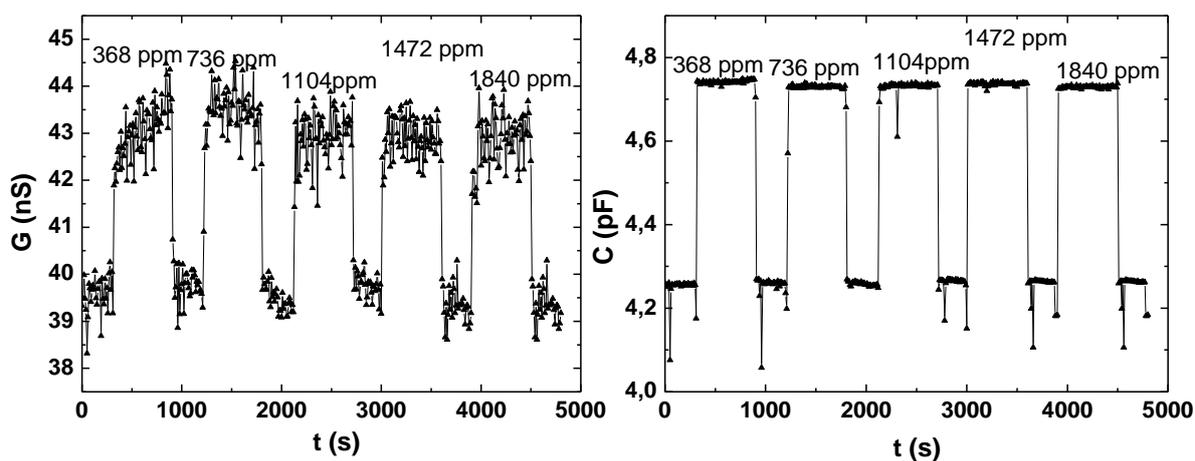


Figura 39 – Evolução de G (a) e C (b) do sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA exposto a diferentes concentrações à acetona. O intervalo entre os pontos dos dados experimentais é de 1 s.

4.4.3 Resposta Temporal

O tempo de resposta de G e C à exposição ao clorofórmio é baixa, devido a sua baixa constante dielétrica ($\epsilon = 4,81$) (ver Figura 40), se comparada com os vapores de isopropanol ($\epsilon = 18$) e acetona ($\epsilon = 21$). Os sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA apresentam resposta rápida, em torno de 5 s (tempo de subida), até ocorrer a saturação, sendo a recuperação de 1 s para clorofórmio (ver Figura 40).

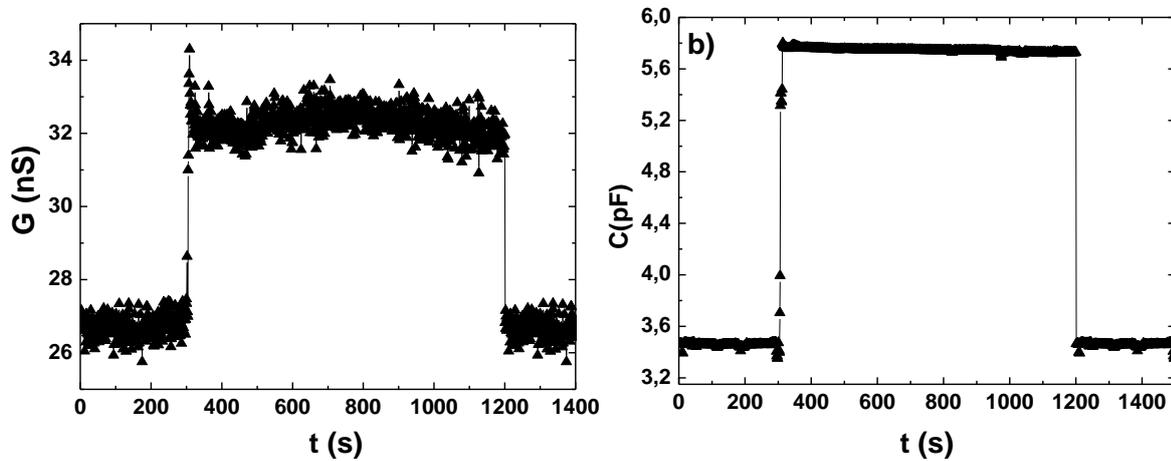


Figura 40 – Resposta de G e C para sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA ao clorofórmio com uma concentração de 368 ppm. O tempo de subida e o de recuperação são de aproximadamente 5 s e 1 s, respectivamente.

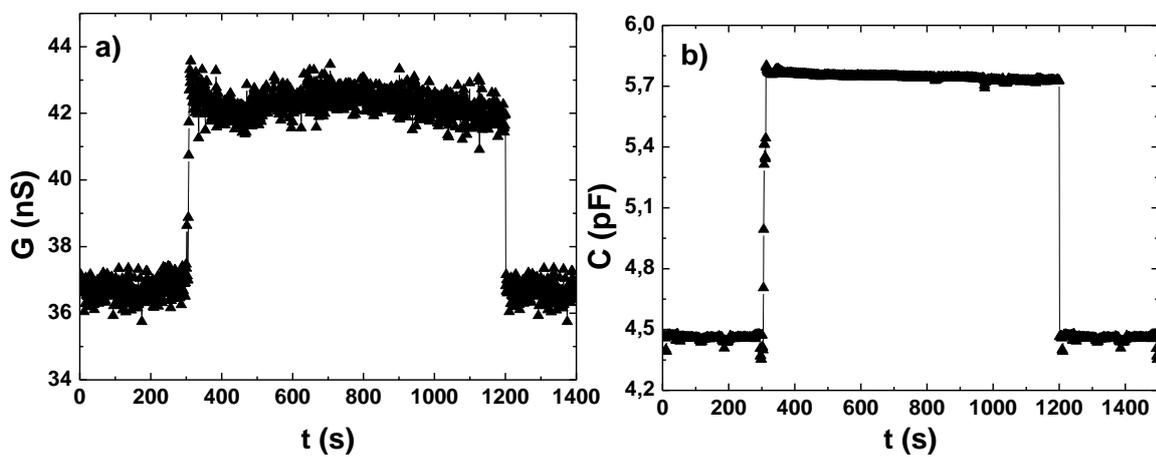


Figura 41 – Resposta de G e C para sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA ao isopropanol com uma concentração de 367 ppm. O tempo de subida e o de recuperação são de aproximadamente 7 s e 1 s, respectivamente.

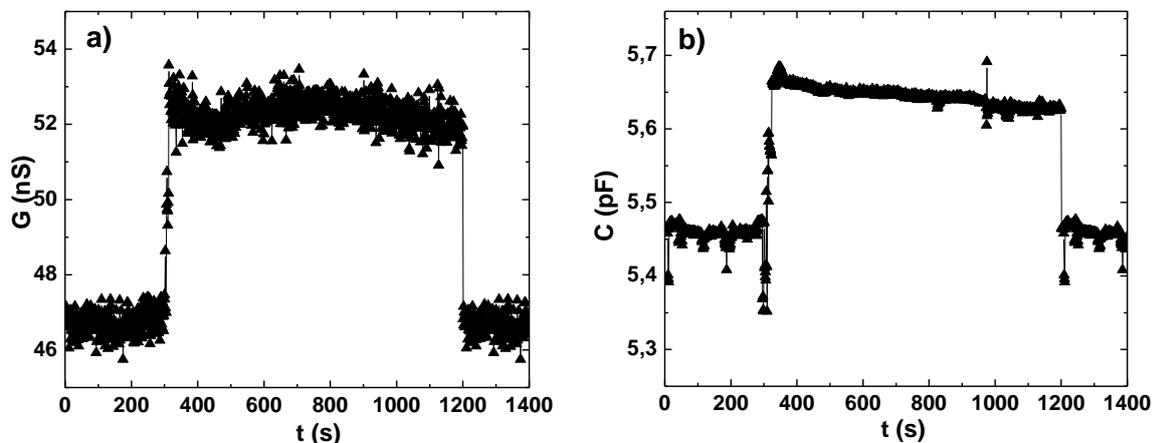


Figura 42 – Resposta de G (a) e C (b) para sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA à acetona com uma concentração de 370 ppm. O tempo de subida e o de recuperação são de aproximadamente 10 s e 1 s, respectivamente.

4.4.4 Sensitividade aos vapores químicos

Os seis compostos orgânicos podem ser discriminados a partir dos sensores químicos. Os sinais de resposta elétrica produzidos pelo compósito de NTCPMs/PVA foram diferentes para cada vapor analisado.

Os sensores químicos mostraram-se sensíveis aos solventes comuns, tais como acetona, metanol, tolueno, clorofórmio, etanol e isopropanol, com exposição de volume de 50 μl na câmara (ver Figura 43). A resposta da sensibilidade dos solventes ocorre quando o estado de equilíbrio é alterado pelos mecanismos de adsorção e dessorção durante a exposição aos solventes analisados.

Acredita-se que o princípio básico da detecção de substâncias químicas na maioria dos sensores depende da mudança nas propriedades físicas ou químicas do material detectado (analito) pela adsorção, dessorção ou reação química do material sensível com o gás [159-161].

A Figura 43 mostra a barra de erro de aproximadamente 5%, referente a cinco medidas sob as mesmas condições para os mesmos dispositivos.

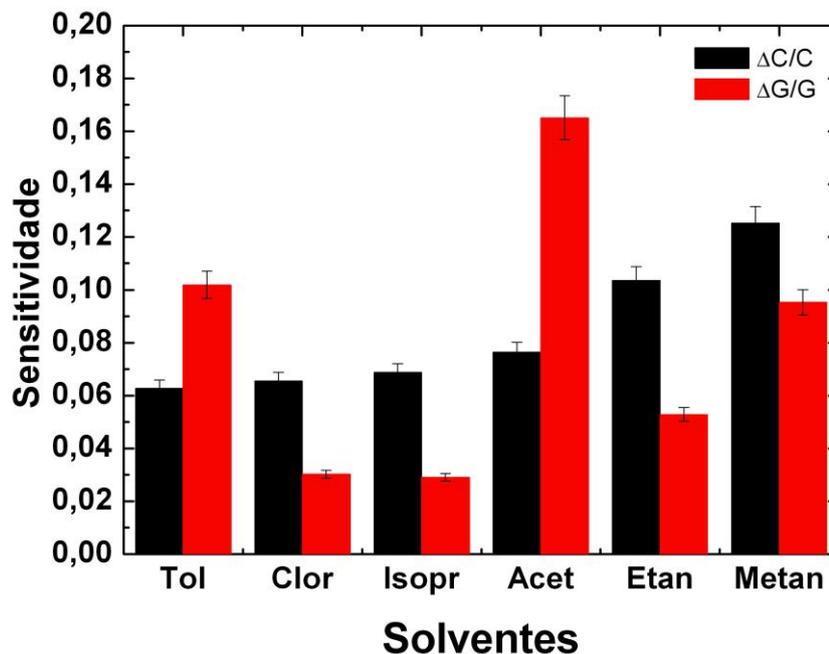


Figura 43 – Comparação média da sensibilidade (ΔG) e (ΔC) dos solventes para os sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA numa frequência de 27 kHz. Nos gráficos a barra de erro é de aproximadamente 5%, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.

Durante as medidas elétricas AC são necessários alguns cuidados para a manutenção da integridade dos filmes, evitando-se os efeitos da degradação química, a fim de se manter não somente o comportamento reversível do material e a referida calibração, mas também a longevidade dos nanotubos de carbono como elemento sensível.

Foi comprovada não apenas a existência de materiais cujas propriedades dielétricas são influenciadas pela adsorção de voláteis, como também variações das concentrações cujos resultados indicaram grandes mudanças nos valores relativos de capacitância ao adsorverem voláteis. Os voláteis produzem variações distintas em cada um dos sensores, apresentando, cada qual em sua forma particular, os valores característicos da sensibilidade, constante dielétrica e velocidade na resposta à interação.

Podemos observar que, quanto maior a constante dielétrica do solvente, maior será sua sensibilidade $\Delta C/C$; logo, a constante dielétrica é diretamente proporcional à capacitância, sendo linearmente dependente da concentração (ver Figura 44).

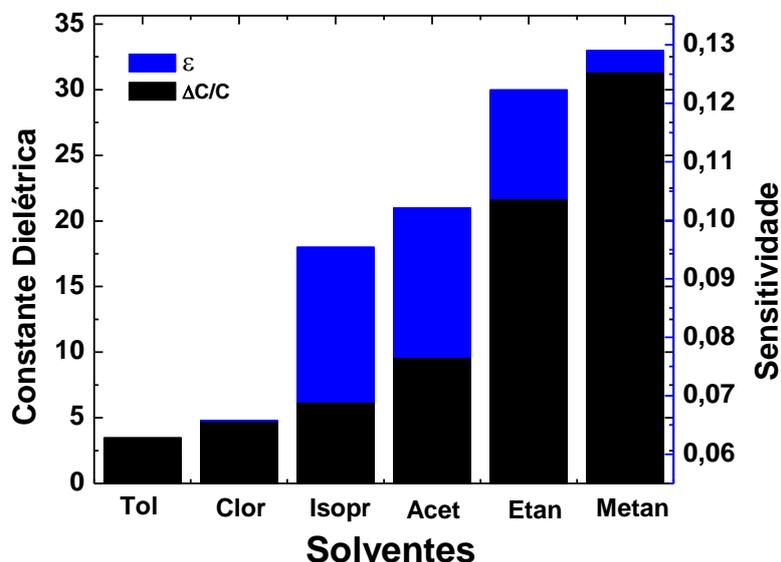


Figura 44 – Comparação dos sensores químicos baseados em compósito de NTCPMs/PVA da sensibilidade $\Delta C/C$ para os solventes numa frequência de 27 kHz e a constante dielétrica na mesma frequência.

4.5 COMPARAÇÃO ENTRE AS NANOESTRUTURAS DE CARBONO

Foram medidas G e C dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA expostos à concentração constante de etanol e metanol. A partir dos dados de G e C , foi possível calcular a sensibilidade conforme ilustrado nas Figuras 45-a e 45-b. A sensibilidade é definida na equação 3.

Percebemos que, para os dispositivos estudados, há uma resposta elétrica, dependente da natureza molecular e concentração do dispositivo.

Observamos que a maior sensibilidade ao metanol ocorre para sensores químicos baseados em compósito de N-NTCPMs/PVA. Como consequência, a influência da adsorção de espécie química sobre as propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono dopados pode ser significativamente diferente de seus similares não dopados, em alguns casos, causando uma melhora de desempenho do sensor. A

sensitividade desses sensores químicos está relacionada ao tipo de material que foi empregado, à espessura do filme, à densidade e à concentração de vapores.

Na prática, para distinguir entre os dois compostos diferentes (gases), observamos que, quando a sensibilidade $\Delta G/G$ estiver numa escala de $0,1 \leq 0 \leq 0,35$, identificamos o etanol (ver Figura 45-a). Podemos identificar metanol quando a sensibilidade máxima $\Delta G/G$ estiver em torno 1,2 para sensores baseados em compósitos de N-NTCPMs/PVA. Quanto a NEC é complicado tirar alguma conclusão a respeito de etanol e metanol, visto que as variações de G e C estão bem próximas.

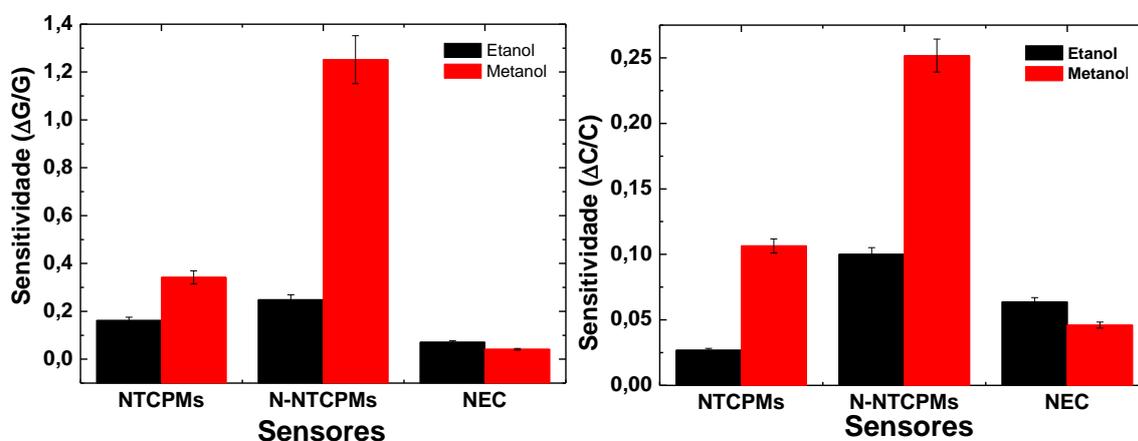


Figura 45 – Sensitividade $\Delta G/G$ (a) e $\Delta C/C$ (b) dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA numa frequência de 27 kHz em concentração de 1 200 ppm e 1 270 ppm para etanol e metanol, respectivamente. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 8% do valor medido, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.

Para diversos autores [107-109;115;120;121;162], quando as moléculas (de etanol, tolueno, metanol etc.) são expostas à superfície dos nanotubos de carbono, elas modificam a dopagem destes, inserindo elétrons ou removendo-os. Com os nanotubos, espera-se também a influência na interação do NTC com a molécula adsorvida. Esse processo é semelhante à dopagem de um semicondutor. As moléculas dopantes, desse modo, perturbam a periodicidade da densidade eletrônica e constituem um local de interação físico-química diferenciado do ambiente exterior molecular.

4.6 ESTADO DE AMADURECIMENTO DO FRUTO

Nos últimos anos, a tecnologia de sensores químicos possibilita explorar informações sobre o comportamento de frutos para avaliar a qualidade e o estado de amadurecimento das frutas. O controle sobre o amadurecimento do fruto é uma questão muito importante e complicada durante o transporte do fruto para diversos lugares. Os pesquisadores vêm estudando uma maneira não destrutiva para monitorar o fruto, o que também poderá ser uma alternativa vantajosa para prever a data da colheita ideal dos frutos [163-166].

A qualidade das frutas está intimamente associada às suas características físicas, como coloração da superfície, forma e firmeza [167]. Sabe-se que o aroma está também associado ao processo de amadurecimento, no qual as frutas colhidas utilizam o oxigênio de suas próprias reservas e do meio, liberando etileno, ésteres e dióxido de carbono [168]. A utilização de sensores químicos que possam identificar e quantificar tais gases poderia ajudar a melhorar a qualidade final do produto e a satisfação do consumidor [165;167].

Sentir o aroma do fruto não é suficiente para detectar e avaliar sua qualidade, ou seja, se está bom para consumo ou até mesmo para a colheita. Por isso a necessidade de criar um sensor químico que possa caracterizar o estado de maturação do fruto.

As frutas escolhidas para a aplicação dessa pesquisa foram: o tomate, a banana, o morango e três diferentes tipos de melões.

4.6.1 Exemplos potenciais de aplicações em frutas

Para este experimento, foram produzidos 10 sensores com os compósitos dos seguintes materiais: NTCPMs (quatro sensores), N-NTCPMs (três sensores), NEC (três sensores), usados para realizar as medidas elétricas no período de 11 dias com tomates (*Solanum lycopersicum L.*), bananas (*Musa X paradisiaca L.*), morangos (*Fragaria X ananassa (Weston) Duchesne*) e melões amarelos (*Cucumis melo var. inodorus Naudin*), charentais (*Cucumis melo var. cantaloupensis Naudin*) e gálias (*Cucumis melo var. reticulatus Naudin*) [169;170].

4.6.2 Tomate

Todos os frutos desenvolveram normalmente a coloração avermelhada, bem como as demais características facilmente detectáveis, como evolução de aromas e amolecimento. Durante o amadurecimento do tomate, houve muitas transformações físico-químicas caracterizadas por alterações fisiológicas e bioquímicas no fruto, como: mudança da cor, aparência, firmeza, perda de peso, aumento de sólidos solúveis, pH e acidez, importantes para caracterizar o estado de maturação [166-168].

4.6.3 Resultados e Discussões

O primeiro fruto analisado neste experimento foi o tomate, pesando inicialmente aproximadamente 173 g, com coloração verde. É um fruto macio, sendo caracterizado por uma polpa suave, pele fina e muitas sementes. Esse fruto foi obtido no supermercado Mercadorama, em Curitiba.

O tomate foi primeiramente lavado com água e sabão neutro, em seguida colocado em água sanitária durante três minutos para remoção de micro-organismos, e lavado com álcool gel para a remoção dos resíduos ainda contidos do supermercado. Logo após, o tomate foi colocado em recipiente lavado com água, sabão e álcool gel. Por último, foi lavado em água destilada em abundância e totalmente seco com papel toalha [171], estando pronto para realização das primeiras medidas elétricas.

A montagem experimental foi a utilizada nas medidas elétricas AC para os solventes. Os sensores químicos empregados neste trabalho foram colocados na tampa de rosca na parte superior da câmara. A tampa da câmara foi coberta com papel alumínio na parte interior e depois, juntamente com o recipiente, foi revestida na parte exterior com filme de PVC (cloreto de polivinil) transparente para garantir a vedação do sistema. A tampa continha três orifícios, nos quais os terminais de contatos elétricos dos eletrodos ficaram presos para as medidas. Dois orifícios ficaram presos nos sensores. O tomate foi inserido na câmara de 7,8 litros. Em seguida, o terceiro orifício foi vedado com filme PVC e fita crepe, já com o tomate no interior do recipiente. O controle da câmara foi realizado manualmente, gastando-se apenas 1 s para giro da tampa.

Primeiramente esperou-se a estabilização dos sensores químicos por 60 minutos para que chegassem a uma linha de base (estado de equilíbrio). O intervalo de tempo de medida (Δt) foi de 1 s. Depois, o tomate foi inserido por 5 minutos no recipiente para permitir a alteração da atmosfera da câmara pelos gases contidos no tomate e a medida foi efetuada (ver Figura 46). Durante a fase de medição, o computador registrou as alterações de G e C durante a exposição dos sensores ao tomate.

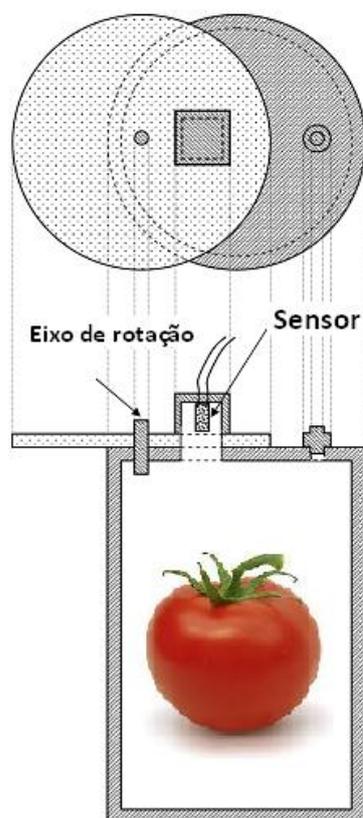


Figura 46 – Recipiente de vidro hermeticamente fechado, volume 7,8 litros, sensor químico e tomate para as medidas elétricas.

Também foram realizadas outras medidas com tempo de estabilização reduzido. Observou-se que 60 segundos era tempo suficiente para que o sensor chegasse ao estado estacionário. Os experimentos foram realizados com temperatura entre 20 e 24°C. A temperatura foi medida com termômetro do modelo *incoterm* no período de 11 dias.

A Figura 47 mostra diferentes estados de maturação do tomate após a compra. A coloração verde corresponde ao 1º dia e assim sucessivamente.

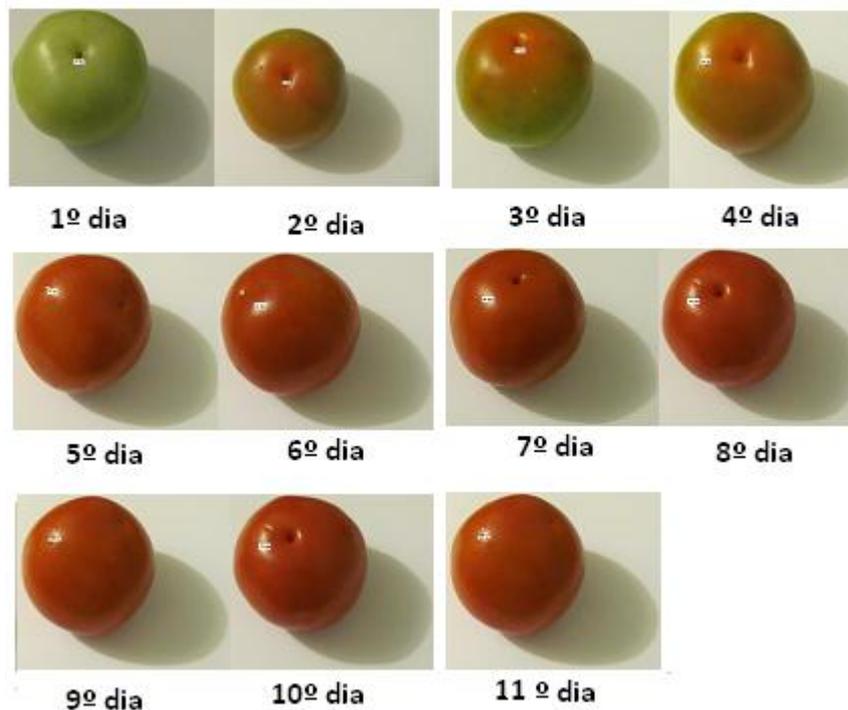


Figura 47 – Estado de amadurecimento do tomate durante 11 dias.

Foram realizadas três repetições de medidas elétricas AC para um conjunto de sensores, iniciadas no dia da compra e finalizadas no 11º dia.

Ao terminar o 1º dia de medida após o uso de todos os sensores químicos, o tomate foi lavado novamente em água e sabão neutro, seguindo todos os procedimentos mencionados anteriormente. Foi guardado em um ambiente arejado à temperatura ambiente para ser utilizado por 10 dias.

Foram realizadas medidas elétricas AC de G e C dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA expostos ao tomate. A Figura 48 mostra as curvas de G e C em função da frequência, obtidas com os sensores químicos com exposição ao tomate.

Comparando o 1º dia (coloração verde) com 11º dia (coloração avermelhada com pequenas manchas – maduro), o valor de G para o sensor baseado em compósito de N-NTCPMs/PVA apresentou um acréscimo de 0,3 para 0,6 μS , que também poderá identificar com exatidão a diferença entre o tomate verde e o maduro. Observa-se nesses dois estados de maturação que, em cada caso de exposição ao tomate, as curvas em resposta à interação com o fruto possuem o comportamento de crescimento e decréscimo exponenciais nos processos de equilíbrio existentes no sensor. O sensor recupera o seu valor inicial de capacitância ao ser removido o tomate (ver Figuras 48-c e 48-d).

Os resultados experimentais mostrados na Figura 48 (a-f) comprovam que o sensor químico pode diferenciar entre os estados de maturação de tomate. O sensor

químico mede o valor da condutividade ou capacitância, que indica a variação da maturação do fruto.

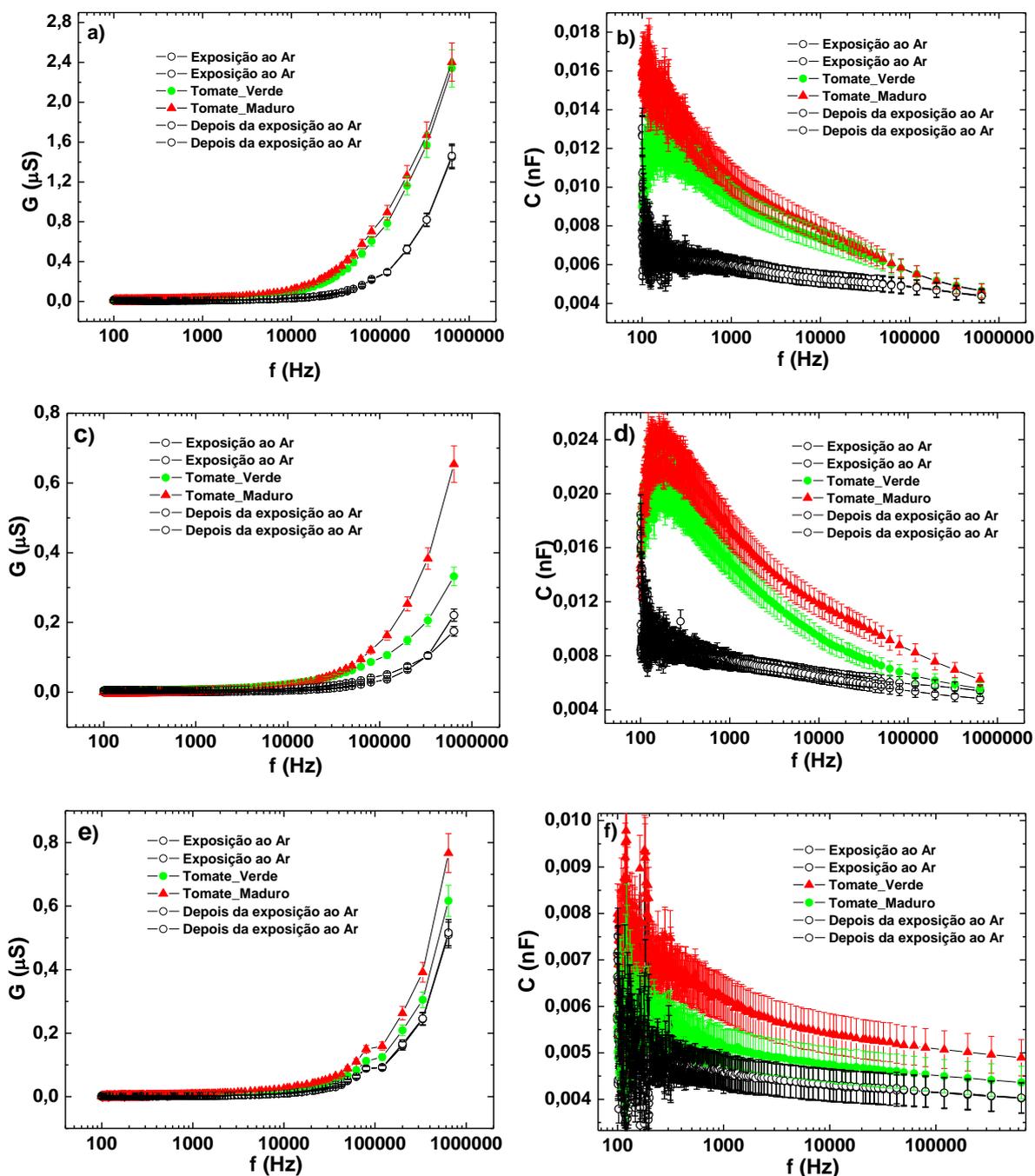


Figura 48 – Resposta de G e C em função da frequência para o sensor baseado em compósitos de NTCPMs/PVA (a-b), N-NTCPMs/PVA (c-d) e NEC/PVA (e-f) durante exposição do tomate no estado de maturação em coloração verde e completamente maduro. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 8% do valor medido, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.

Esse método não danificou o tomate. Nas Figuras 48 (a-f), a barra de erro é de aproximadamente 8% do valor medido, sendo referente a cinco medidas sob as mesmas condições para o mesmo dispositivo.

Na Figura 49, é mostrada G em função da frequência. Essas medidas foram feitas durante a exposição do sensor ao ar, com intervalos de tempo de 5 minutos para os sensores químicos baseados em NTCPMs. Essas medidas são resultados de 3 semanas consecutivas. Depois da segunda semana de medidas, as curvas ficaram praticamente sobrepostas, o que significa que as medidas apresentaram uma boa reprodutibilidade. O mesmo aconteceu para outras nanoestruturas de carbono (N-NTCPMs e NEC). Esta pequena variação entre cada repetição indica que o método adotado da 1^a à 3^a semana é relativamente estável. Dessa forma, apenas a 1^a semana de resposta difere da referência, embora a diferença seja muito pequena. Também mostrou-se a durabilidade do sensor químico caracterizado no laboratório: aproximadamente 3 meses, partindo da data da produção do dispositivo.

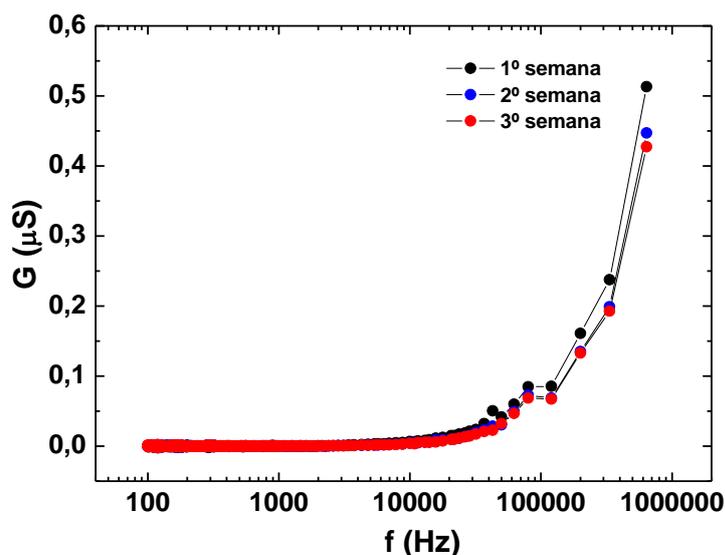


Figura 49 – Reprodutibilidade dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA de G em função da frequência.

Primeiramente os sensores foram expostos ao ar por 60 segundos e, em seguida, a tampa da câmara foi girada de forma que os sensores ficassem expostos ao tomate por 180 segundos e depois novamente ao ar por 60 segundos, para que os sensores voltassem à linha de base original.

Comparando os três sensores químicos de compósitos em NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA no estado de maturação do tomate do 1^o dia (verde) e no

11º dia (maduro), a maior variação ocorreu para G dispositivo de NTCPMs/PVA numa frequência de 27 kHz (ver Figura 50-a).

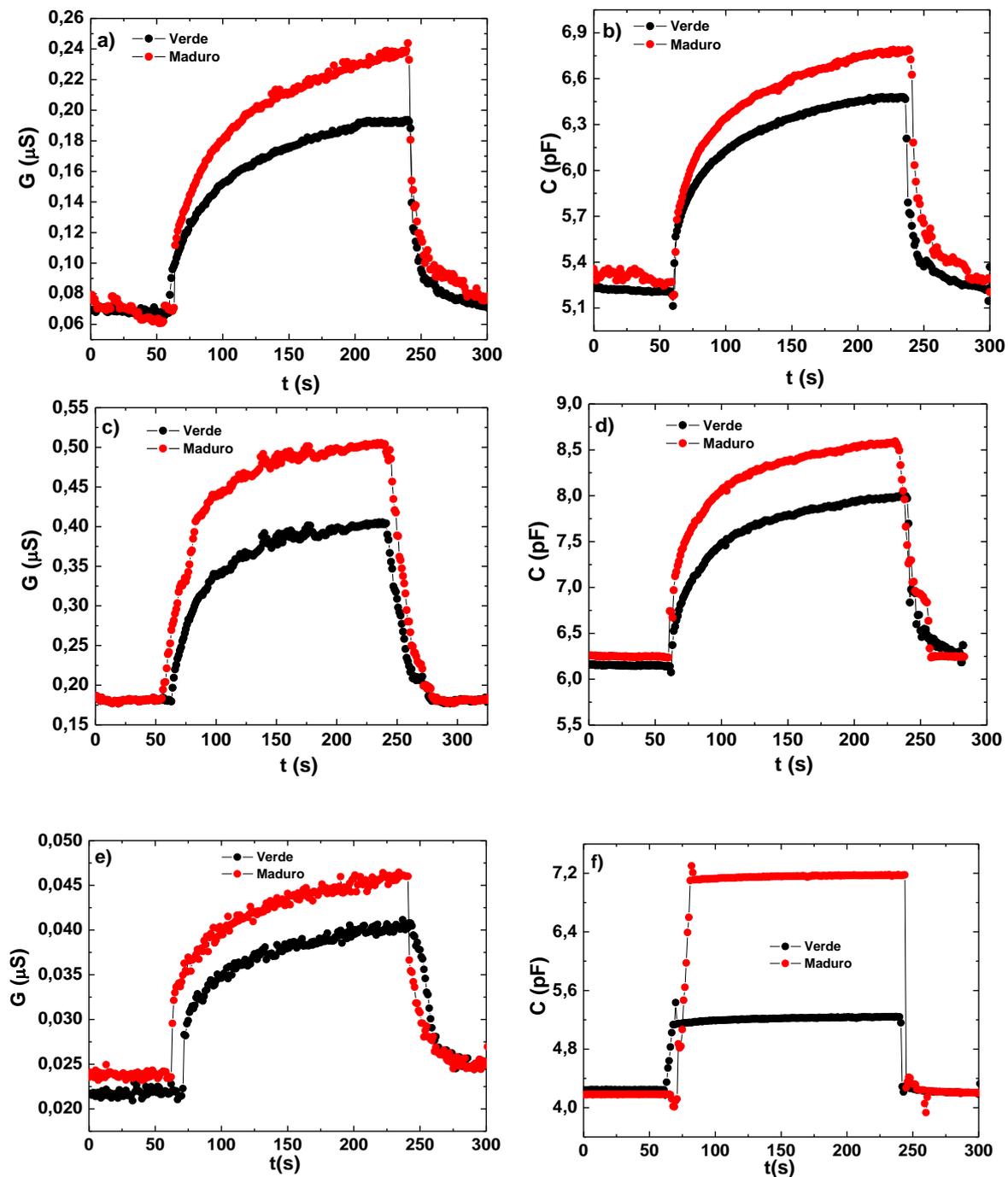


Figura 50 – Resposta de G e C do sensor baseado em compósito de NTCPMs/PVA (a-b) e N-NTCPMs (c-d) e NEC (e-f) durante o estado de maturação do tomate da coloração verde e completamente maduro numa frequência de 27 kHz.

Pode ser visto que G e C aumentam acentuadamente para sensores baseados em compósitos de NTCMPs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA; após 60 segundos, a resposta aumenta até a saturação dos dispositivos e, depois, quando o sensor químico é retirado da exposição ao tomate, estabiliza após 30 segundos (ver Figura 50). Nesse processo de amadurecimento, ocorreu variação da sensibilidade ($\Delta G/G$) do estado verde para maduro de 33 % para NTCPMs (ver Figura 50-a).

A Figura 51 mostra os resultados dos dispositivos submetidos a quatro ciclos de G e C na câmara de 7,8 litros numa temperatura ambiente durante exposição sucessiva ao tomate. Observa-se na Tabela 2 a média da sensibilidade ($\Delta G/G(\%)$) para quatro ciclos do estado de coloração verde a completamente maduro para sensor químico baseado em compósito de NTCPMs/PVA na frequência de 27 kHz. Concluimos que para os quatro ciclos a variação da sensibilidade é irrelevante.

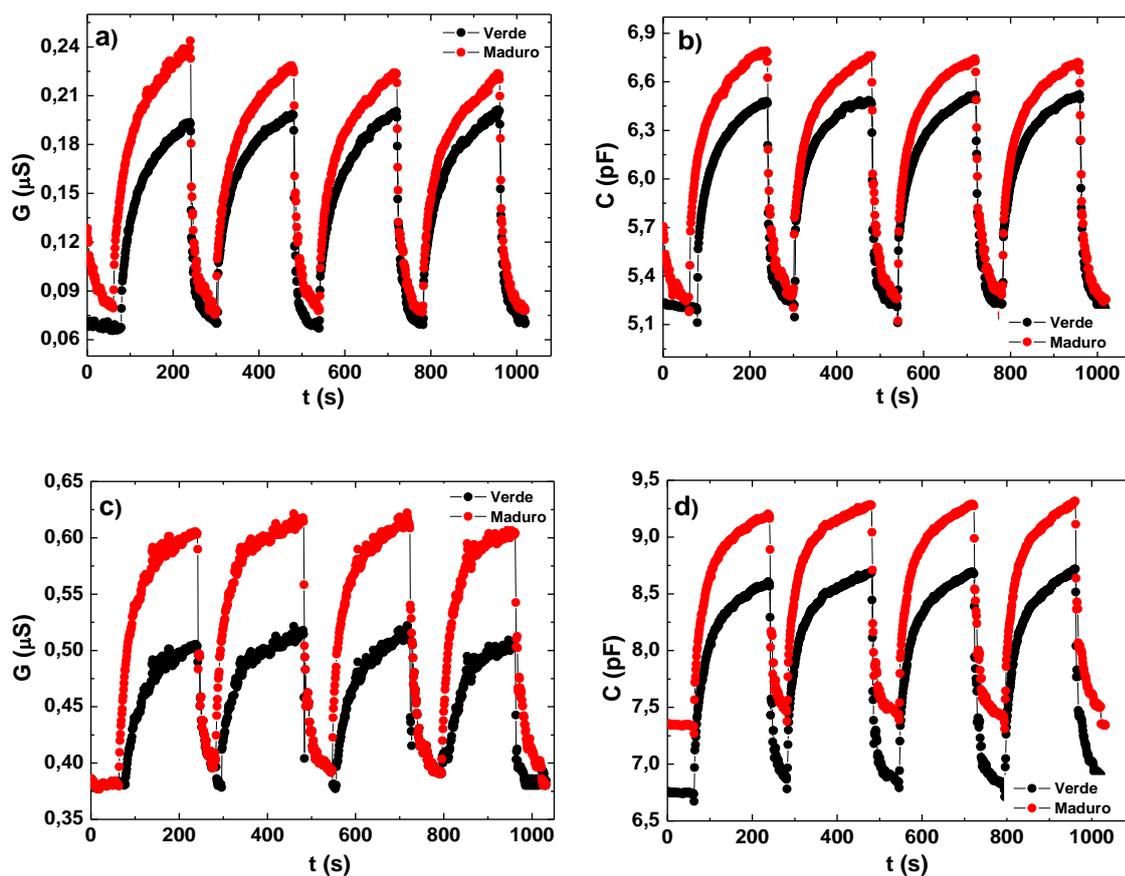


Figura 51 – Resposta de G (a) C (b) em função do tempo (s) do sensor baseado em compósitos de NTCMPs/PVA (a-b) e N-NTCPMs/PVA (c-d) do tomate no estado de maturação de coloração verde e 11^o dia numa frequência de 27 kHz durante quatro ciclos.

Tabela 2 – Resposta da sensibilidade ΔG (%) do tomate verde e tomate maduro para cada ciclo na frequência 27 kHz nos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA e N-NTCPMs/PVA.

CICLO	TOMATE			
	NTCPMs/PVA		N-NTCPMs/PVA	
	VERDE	MADURO	VERDE	MADURO
1º	141,0	167,0	31,5	63,1
2º	148,0	182,0	31,5	65,7
3º	148,0	185,0	34,2	65,7
4º	146,0	182,0	29,0	63,1
Média	145,6	179,0	31,5	64,4

Foi observado que o sensor químico baseado em compósitos de NTCPMs/PVA apresentou o crescimento da curva da sensibilidade ($\Delta G/G$) do 7º para 11º dia, e na curva da sensibilidade ($\Delta C/C$) ocorreu mudança brusca no 7º para 8º dia (ver Figura 52). A Figura 52 sugere que no 7º dia o tomate, ao atingir esse estado de maturação, estará maduro e pronto para o consumo. Isso foi observado nas curvas da sensibilidade correspondente aos três sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA (ver Figura 52).

Para N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA, ocorreu mudança da sensibilidade do 7º para o 11º dia da $\Delta G/G$ (ver Figura 52b-c). Também observou-se aumento da sensibilidade $\Delta C/C$ do 7º ao 11º dia para o sensor químico baseado em compósito de NEC/PVA (ver Figura 52-c). Essa mudança corresponde à fase em que a casca do tomate está totalmente avermelhada, apresentando pequenas manchas.

Diante dos resultados mencionados acima, cabe perguntar: por que seria útil usar esse tipo de sensor químico? De acordo com os resultados, concluímos que do 2º ao 6º dia o tomate poderia ser levado ao supermercado para ser vendido ao consumidor. Do 8º ao 11º dia, ser destinado à empresa de produção de molhos, sucos, geleia, doces, por exemplo, por estar com a casca amolecida. Nesse estado seria complicado o envio ao supermercado, porque acabaria estragando.

Os resultados experimentais obtidos são médias de três repetições realizadas diariamente para cada sensor. Nos gráficos abaixo a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

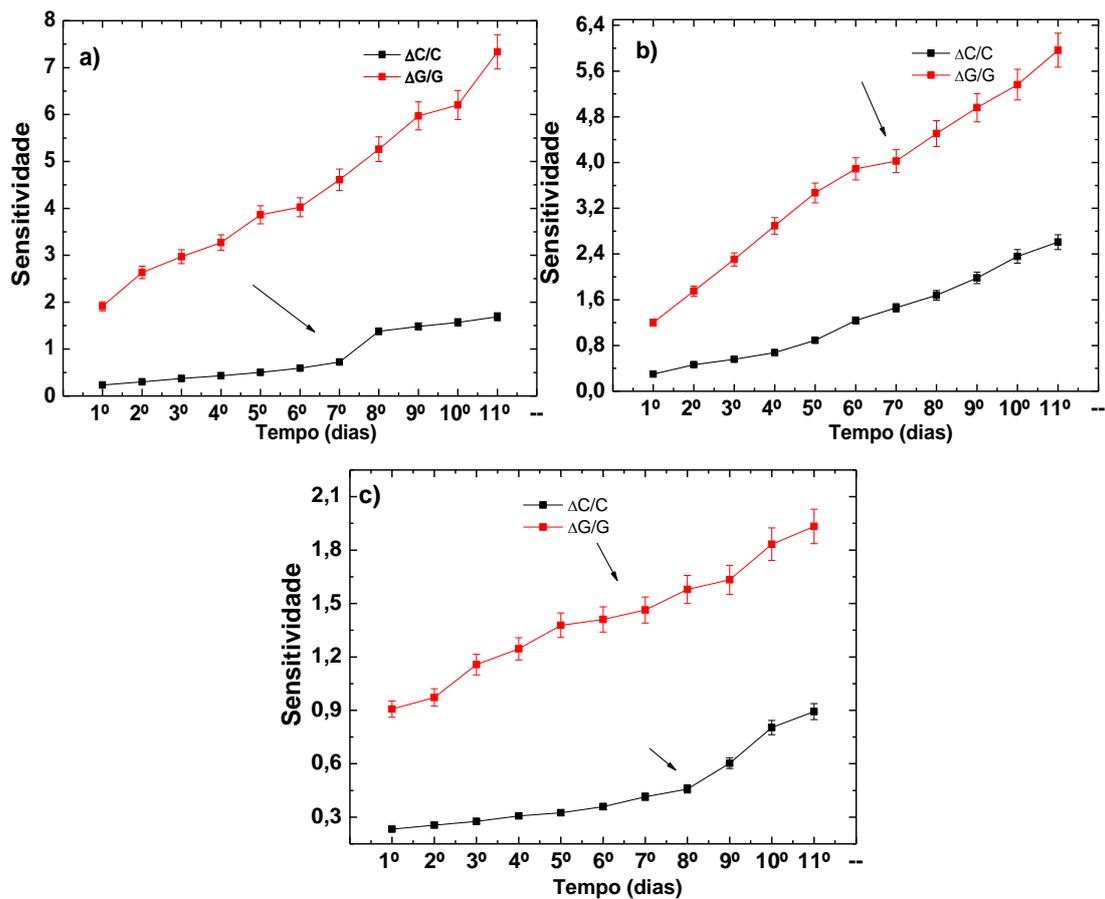


Figura 52 – Sensitividade de sensores baseados nos compósitos NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) medida diariamente durante 11 dias. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

Analisando a Figura 53, percebe-se que, durante todo o tempo de maturação, ocorreu um aumento da sensibilidade ($\Delta G/G$ e $\Delta C/C$) para os sensores químicos. Nesse processo de amadurecimento, ocorreu variação da sensibilidade ($\Delta G/G$) do estado verde (1^o dia) para maduro (11^o dia) de 392 %, e para ($\Delta C/C$) de 836 % no caso de N-NTCPMs.

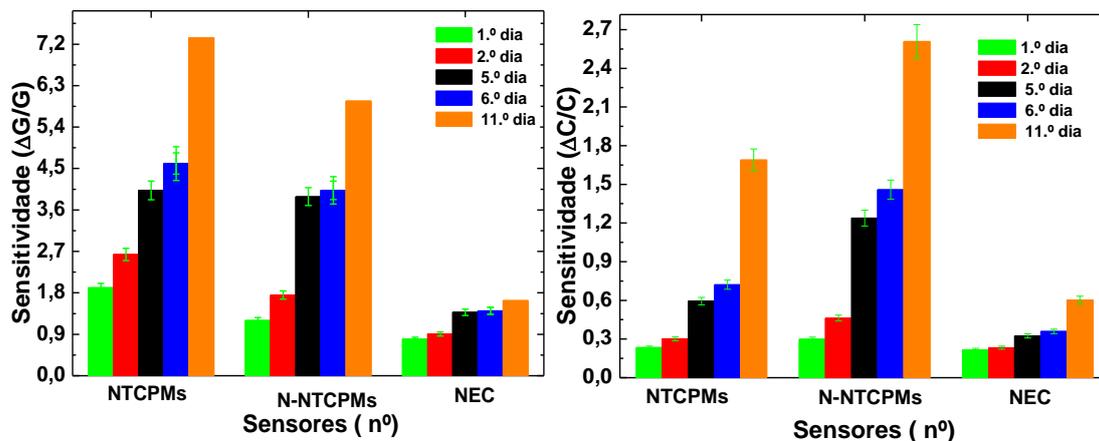


Figura 53 – Sensitividade ($\Delta G/G$) (a), ($\Delta C/C$) (b) em função dos tipos de sensor de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA do tomate durante estado de maturação. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

4.6.4 Banana Caturra

O segundo fruto analisado neste experimento foi a banana. De acordo com a literatura [56], durante o amadurecimento da banana são produzidas substâncias voláteis importantes para o aroma, tais como ésteres, alcoóis, aldeídos e cetonas, sendo principalmente os ésteres os que contribuem para o odor característico do fruto [56, 57]. A banana tem um padrão de amadurecimento distinto de outros frutos como o melão, tomate e morango, afetado pelo etileno. Iniciado o amadurecimento, a deterioração é rápida, a qual é uma preocupação tanto para o mercado como para o consumidor [41; 56;57].

4.6.5 Resultados e Discussões

As bananas utilizadas neste experimento foram três bananas caturra, pesando aproximadamente 173 g, comprimento por volta de 18 cm, fisiologicamente verdes. Essas bananas foram obtidas no supermercado Mercadorama, em Curitiba. Todas as medidas foram feitas no mesmo horário e seguindo o mesmo procedimento, com recipiente de 7,8 litros. O procedimento de limpeza da banana caturra foi semelhante ao do tomate, antes da medição. As bananas foram mantidas em temperatura

ambiente por todo o período de amadurecimento durante as medidas elétricas AC. A Figura 54 mostra o estado de maturação da banana.

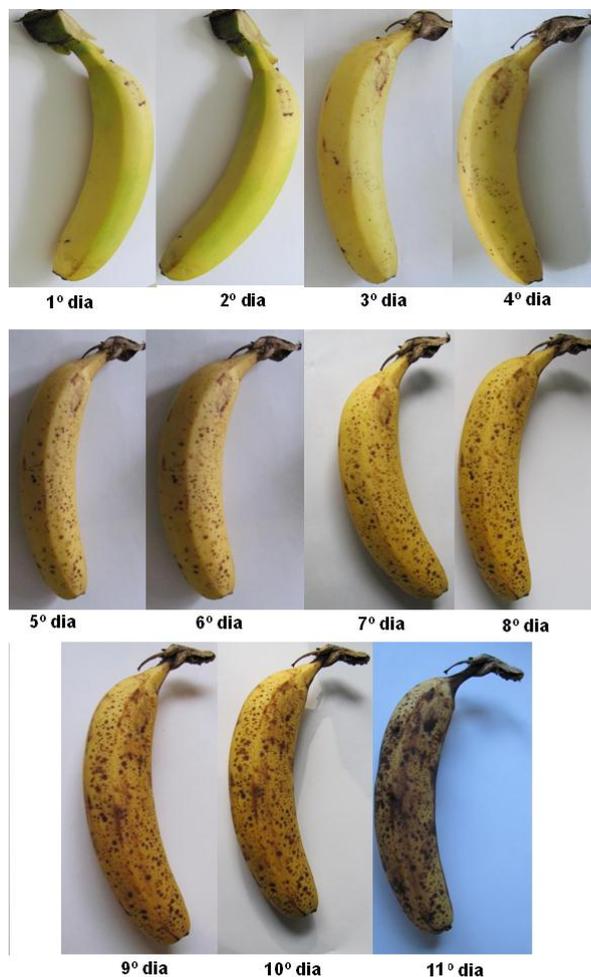


Figura 54 – Estado de amadurecimento da banana durante 11 dias.

O amadurecimento da banana é acompanhado por uma mudança na coloração da casca de verde para amarela, amolecimento da polpa, conversão de amido em açúcares e desenvolvimento de aroma [165-168]. A banana passa por grandes mudanças durante o processo de amadurecimento, que podem ser observadas pelas mudanças nos parâmetros medidos nos ensaios realizados. O processo de amadurecimento foi considerado terminado quando a casca da banana partiu (11º dia).

Foi observado no sensor químico baseado em compósitos de NTCPMs/PVA que, durante o estado de maturação, a banana apresentou crescimento da curva da sensibilidade ($\Delta G/G$) do 7º para o 11º dia (ver Figura 52a-b). As Figuras 52 sugerem

que no 7º dia a banana, ao atingir esse estado de maturação, estará madura e pronta para o consumo. Isso pode ser observado na resposta da sensibilidade nos dois sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA e N-NTCPMs/PVA (ver Figura 52).

Para os compósitos em N-NTCMPs/PVA e NEC/PVA ocorreu mudança da sensibilidade do 7º para o 11º dia referente à $\Delta C/C$ (ver Figura 52b-c). A banana apresentou amadurecimento gradativamente, tornando-se a casca totalmente avermelhada com pequenas áreas manchadas.

Diante dos resultados mencionados acima, cabe a mesma pergunta feita com relação ao tomate. Por que seria útil usar esse tipo de sensor químico? De acordo com os resultados, concluímos que do 2º ao 6º dia a banana poderia ser levada ao supermercado para ser adquirida pelo consumidor. No 8º ao 11º dia, ser destinada à empresa para produção de geleia ou doces, por estar com a polpa amolecida. Nesse estado, seria complicado colocá-la no supermercado, porque acabaria estragando.

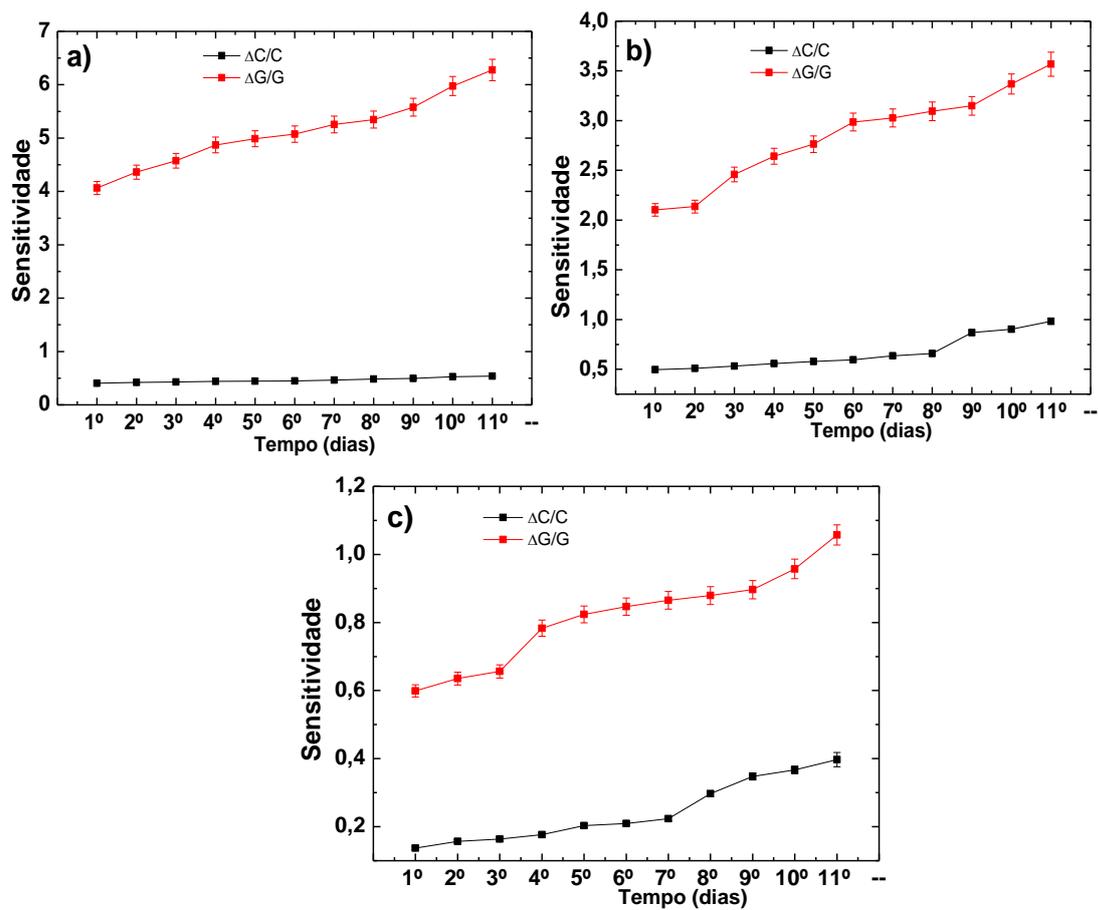


Figura 55 – Resposta da sensibilidade dos sensores químicos baseados em compósitos de (a) NTCPMs/PVA, (b) N-NTCMPs/PVA, (c) NEC/PVA ao estado de maturação da banana caturra durante 11 dias. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 3% do valor da medida sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

Os resultados experimentais obtidos são médias de três repetições realizadas diariamente para cada sensor. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 3%, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições (ver Figura 55).

Analisando-se o gráfico da Figura 56, percebe-se que no intervalo de tempo até a maturação da banana ocorreu um aumento da sensibilidade nos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA. Nesse processo de amadurecimento da banana, ocorreu variação da sensibilidade ($\Delta G/G$) do estado verde (1º dia) para maduro (11º dia) de 65 % e para ($\Delta C/C$) de 146 % com relação a NEC. Com essa análise, pode-se perceber que há diferenças nas sensibilidades para os três sensores químicos aos quais a banana esteve submetida, à temperatura ambiente, durante os 11 dias.

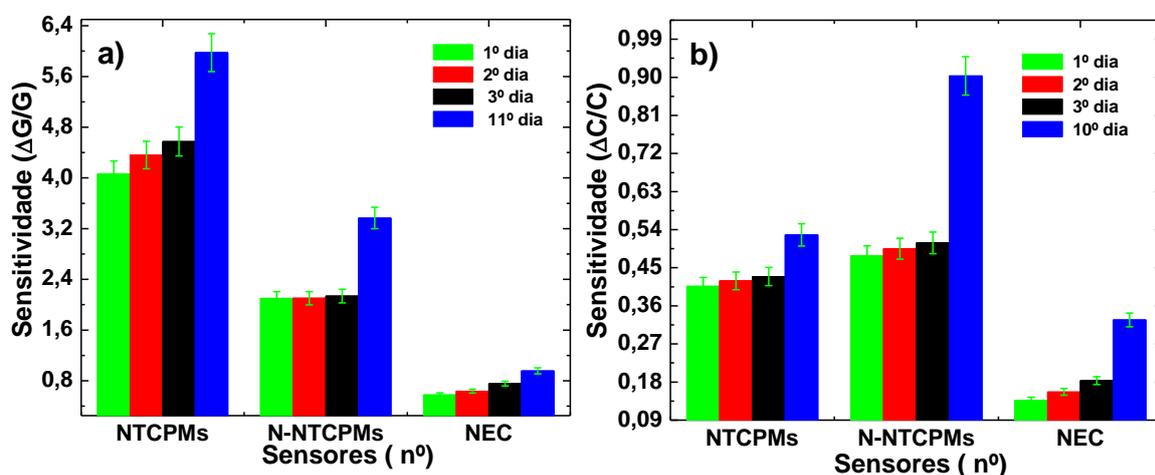


Figura 56 – Resposta da sensibilidade ($\Delta G/G$) (a), ($\Delta C/C$) (b), em função do número de sensores de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA para banana durante maturação, numa frequência de 27 kHz. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

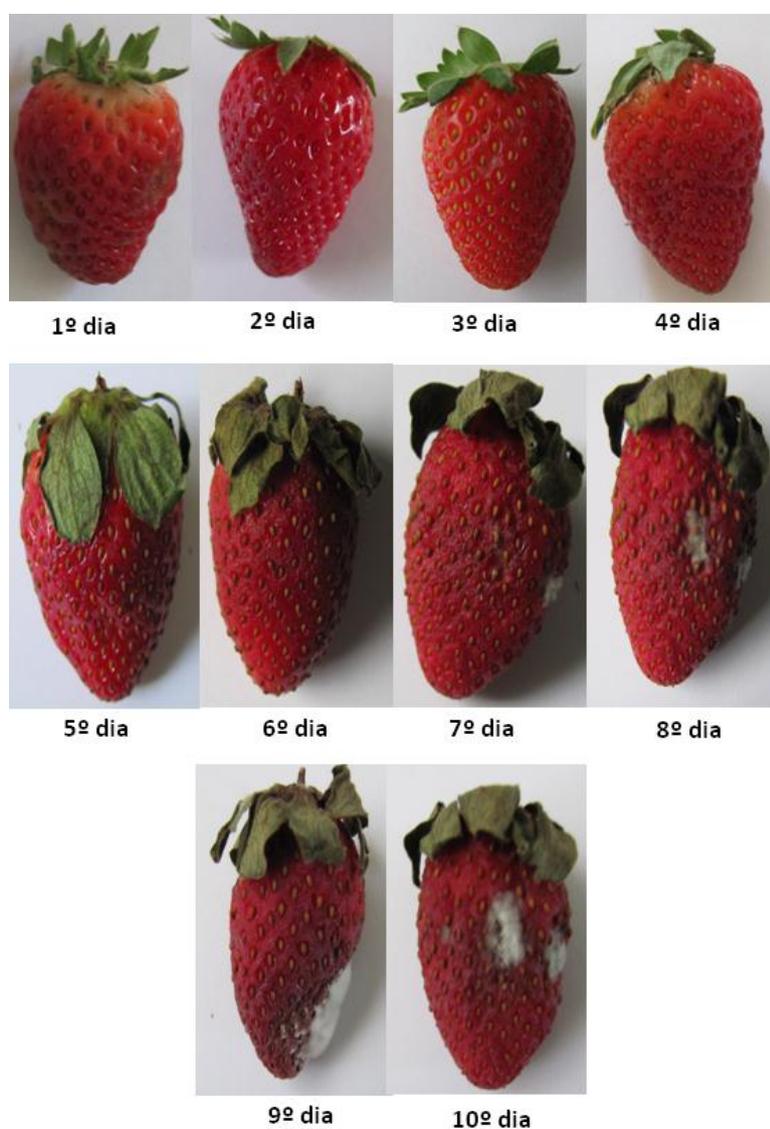
4.6.6 Morango

O morango é considerado um fruto altamente delicado e perecível, com preço elevado. Em sua comercialização, os problemas encontrados são relativos a embalagem, transporte e conservação, por isso, a necessidade de se observar o estado de amadurecimento do fruto.

4.6.7 Resultados e Discussões

Foram utilizados três frutos de morango adquiridos no supermercado Mercadorama, em Curitiba, pesando aproximadamente 11 g, de coloração verde com vermelho. Os frutos foram selecionados cuidadosamente quanto ao tamanho, cor e formato, descartando aqueles com defeitos ou injúrias devido ao transporte, para análise.

A Figura 57 mostra o estado de maturação do morango com ausência da refrigeração em recipiente de vidro lacrado de 7,8 litros.



57 – Estado

Figura
de

amadurecimento do morango durante 10 dias com ausência da refrigeração.

Foi observado um problema importante no estado de amadurecimento do morango. Ele apodreceu rapidamente, o que tornou difícil, em princípio, o estudo e análise. Por isso, tivemos a ideia de observar o morango fora e dentro da refrigeração.

Durante os três dias de monitoramento, o morango não refrigerado apresentou três fases bastante significativas (ver Figura 58). Na primeira fase (1^o ao 3^o dia), não se observou alteração da $\Delta G/G$, o que sugere que, abaixo da linha azul de aproximadamente 1,50 contida no gráfico, o morango poderá ser comestível. Essa fase mostra ainda que o morango apresentou aspecto colorido vermelho-brilhante e com a superfície do fruto pouco rugosa (ver Figura 57).

A segunda fase mostrou uma tendência de acréscimo da sensibilidade de $\Delta G/G$ e $\Delta C/C$ do 3^o dia para o 4^o dia, indicando que o morango pode ser destinado à empresa de geleia ou de doce. No período do 4^o ao 8^o dia, observou-se também que o morango não amadureceu. Isso pode ser visto na curva da sensibilidade, não havendo alteração. Durante a terceira fase (9^o e 10^o dia), seria complicado colocar o fruto no supermercado, porque já apresenta micro-organismos (fungos) no caso do sensor químico baseado em compósitos de NTCPMs/PVA (ver Figura 58). Conforme mostra a Figura 57, na terceira fase o morango já está entrando em decomposição, apodrecendo durante o 9^o e o 10^o dia.

Os resultados experimentais obtidos são médias de três repetições realizadas diariamente para sensor químico baseado em compósitos de NTCPMs/PVA. Nos gráficos abaixo, a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições. As medidas foram realizadas numa frequência de 27 kHz.

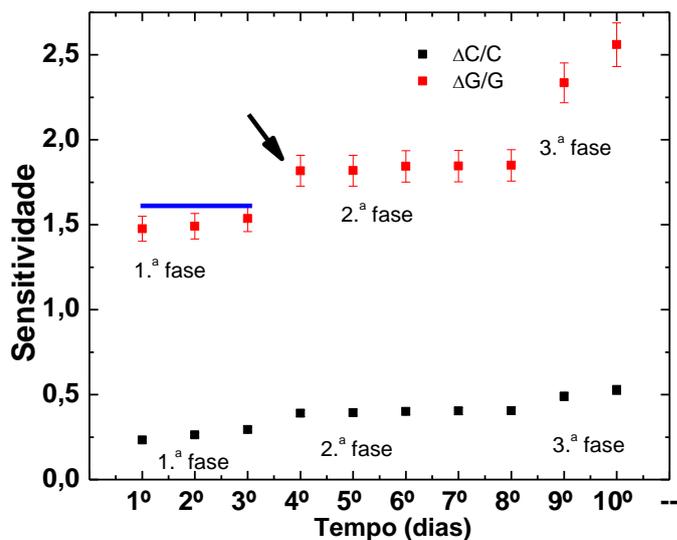


Figura 58 – Sensitividade de $\Delta C/C$ e $\Delta G/G$ para sensor químico de composto de NTCPMs/PVA, com ausência de refrigeração do morango. Nos gráficos a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

Conclui-se que, na ausência de refrigeração, os morangos conservaram sua boa qualidade no máximo por três dias. Depois do terceiro dia tornaram-se excessivamente maduros e depois apodreceram devido a seu alto metabolismo e umidade, com aparecimento de manchas brancas na sua polpa exterior.

Em seguida, foram feitas três séries de medidas novas e consecutivas, durante 10 dias. Todas as medidas feitas no morango guardado com resfriamento de 6° C, sendo lavado diariamente durante o período de medidas. Durante a medida, apenas o fruto foi para refrigeração, permanecendo 15 minutos fora dela, para que entrasse em equilíbrio térmico com ambiente. A medida elétrica foi realizada a temperatura ambiente entre 20° C e 24° C.

A Figura 59 mostra o estado de maturação do morango com refrigeração de 6° C.

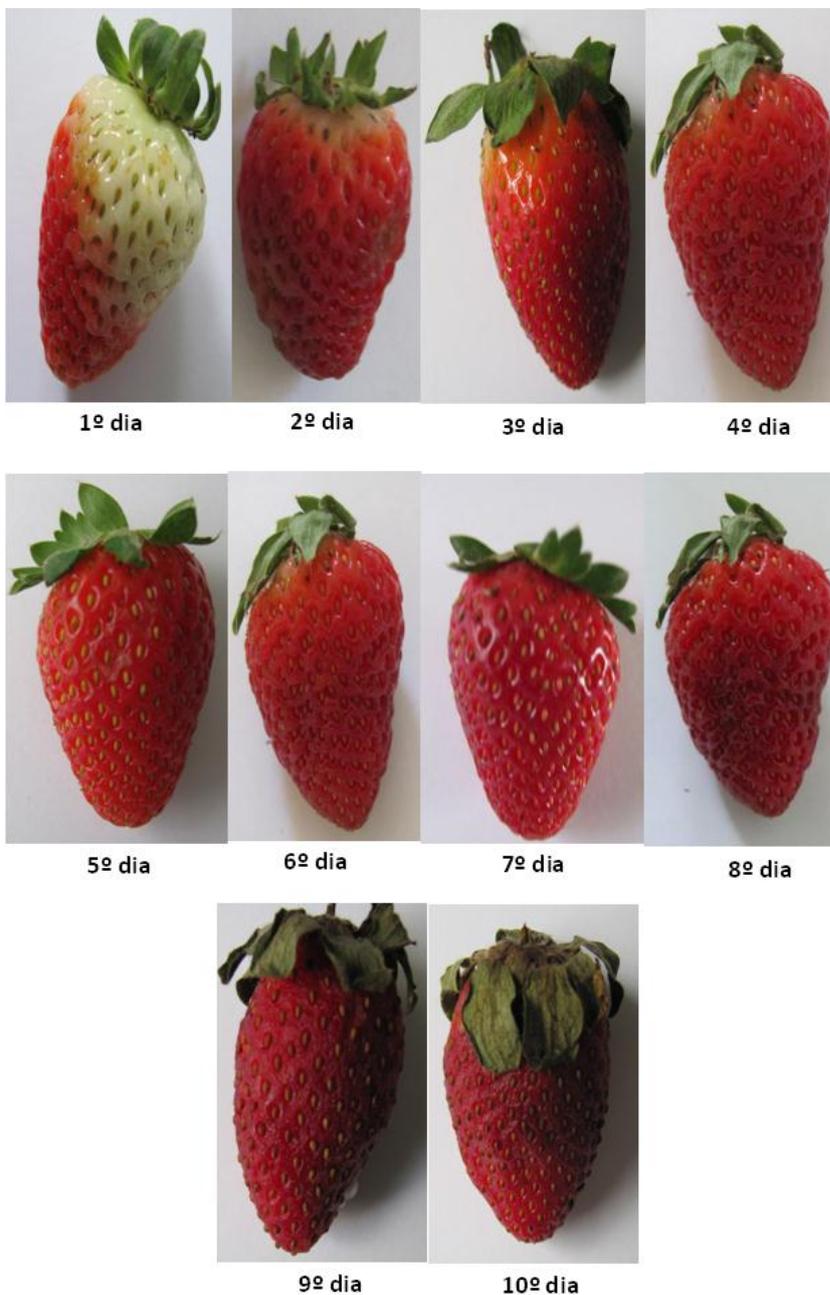


Figura 59 – Estado de amadurecimento do morango durante 10 dias com refrigeração de 6° C.

Foi observado que os sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCMPs/PVA e NEC/PVA apresentaram um crescimento da curva da sensibilidade ($\Delta G/G$) do 7º para o 10º dia (ver Figura 60(a-b-c)). De acordo com os resultados da curva da sensibilidade, referente aos sensores baseados em compósitos

de NTCPMs/PVA (ver Figura 60-a), N-NTCPMs/PVA (ver Figura 60-b) e NEC/PVA (ver Figura 60-c), do 2º ao 6º dia o morango poderá ser levado ao supermercado para comercialização. Nessa fase, o fruto apresentou um bom aspecto. Do 7º ao 10º dia, seria complicado enviar ao supermercado, porque já se encontrava comprometido por micro-organismos e com manchas esbranquiçadas e apodrecimento. Percebemos que o morango prolongou seu bom estado até 6º dia.

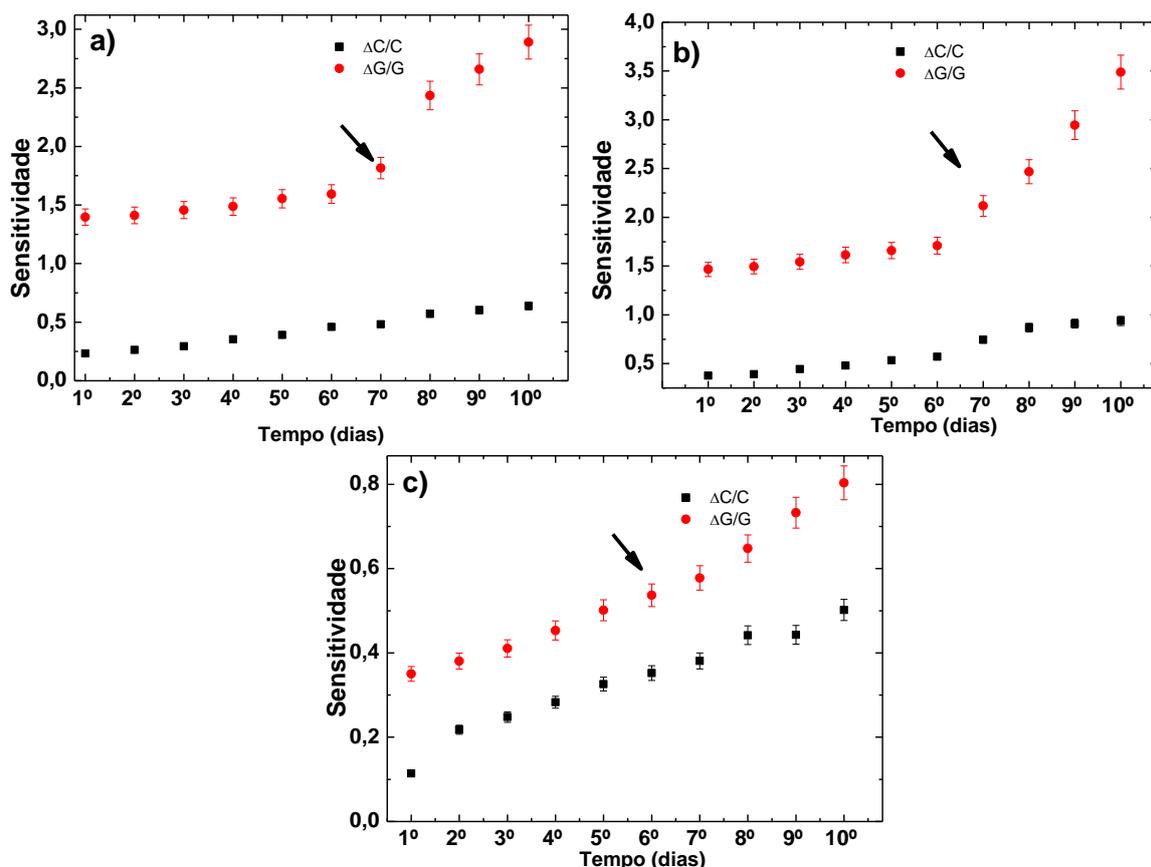


Figura 60 – Sensitividade de compósitos baseados em NTCPMs/PVA (a), (b) N-NTCPMs/PVA e (c) NEC/PVA durante estado de maturação do morango por 10 dias com frequência de 27 kHz. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

A Figura 61 apresenta a sensibilidade S_G dos dispositivos expostos ao morango. São valores médios obtidos a partir dos três sensores químicos em cada nanoestrutura de carbono. Percebe-se que, durante todo o tempo de maturação, ocorreu um aumento da sensibilidade ($(\Delta G/G)$ e $(\Delta C/C)$) para os sensores químicos

baseados nas três nanoestruturas de carbono. Esse processo de amadurecimento ou apodrecimento do morango ocorreu com variação da sensibilidade ($\Delta G/G$) no N-NTCPMs/PVA entre o 1º dia e o 10º dia de 160 %, e ($\Delta C/C$) de 400 % para NEC/PVA.

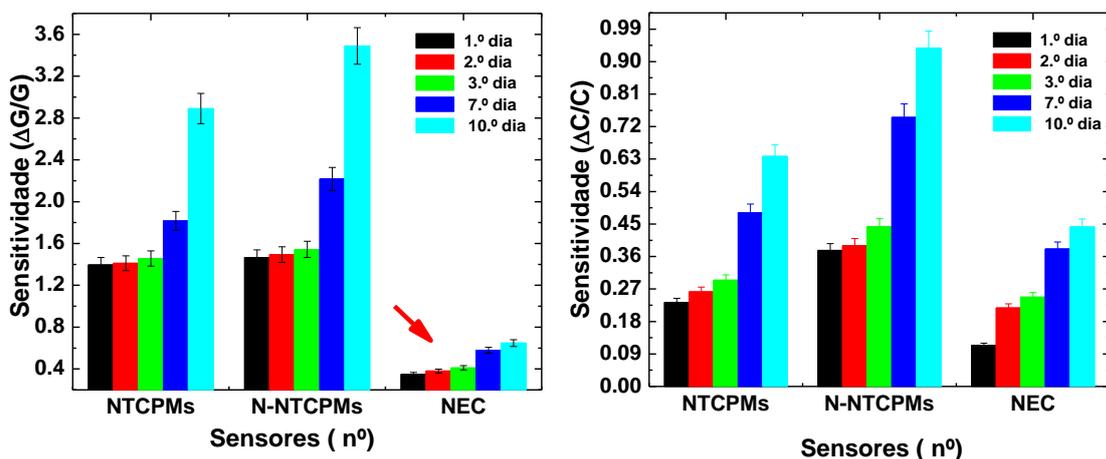


Figura 61 – Sensitividade de $\Delta G/G$ (a), $\Delta C/C$ (b) em função do sensor de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA durante maturação do morango. Nos gráficos, a barra de erro é de aproximadamente 5%, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

4.6.8 Análise de diferentes tipos de melão

Os melões estudados foram os amarelos, gálias e charentais, pesando aproximadamente 600 g, 560 g e 620 g, respectivamente, comprados no supermercado Mercadorama, em Curitiba (ver Figura 62).

Fizemos a análise do melão usando quatro sensores químicos para três diferentes tipos de melão, totalizando 12 sensores químicos.



Figura 62 – Diferentes tipos de melão. O melão amarelo (a), melão charentais (b) e melão gália (c).

4.6.9 Melão Amarelo

4.6.10 Resultados e discussões

Confeccionamos 12 sensores químicos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA mencionados na seção 4.1. Realizamos uma série de testes após a fabricação do dispositivo, para os três melões amarelos, sob a mesma temperatura ambiente, com recipiente lacrado de 7,8 litros. Realizamos três repetições de medidas elétricas AC para um conjunto de sensores, iniciadas no 1º dia (fruto verde — estado de coloração amarelo), que corresponde ao período de transporte até a chegada ao laboratório, e finalizadas no 10º dia.

A técnica de limpeza foi semelhante aos três primeiros frutos. Todas as medidas seguiram as mesmas etapas de procedimento para os outros frutos já mencionados.

O melão amarelo foi guardado no refrigerador. Ao ser retirado da refrigeração, esperou-se por 30 minutos para que o fruto entrasse em equilíbrio térmico com o ambiente.

Durante os dez dias de medidas elétricas AC, observamos que não houve mudança na coloração do melão amarelo que indicasse o amadurecimento, porém percebemos a presença de micro-organismos, primeiramente observados no talo do melão amarelo, que indicava possível formação de uma colônia de fungos (ver Figura 63-b).

Por percebermos a formação de tal colônia, foi necessário abrir o melão (ver Figura 63-c). Antes de ser aberto, o fruto foi lavado novamente, seguindo o mesmo procedimento mencionado. Em seguida, foi dada continuidade às medidas, mas a curva de G continuava aumentando.

No final da medida com abertura do melão amarelo (ver Figura 63-d), o interior do fruto estava repleto de fungos, ou seja, totalmente comprometido. Salientamos que, no intervalo de tempo entre uma medida e outra, os frutos ficaram armazenados em recipiente lacrado coberto de filme PVC e envolvido com fita crepe.

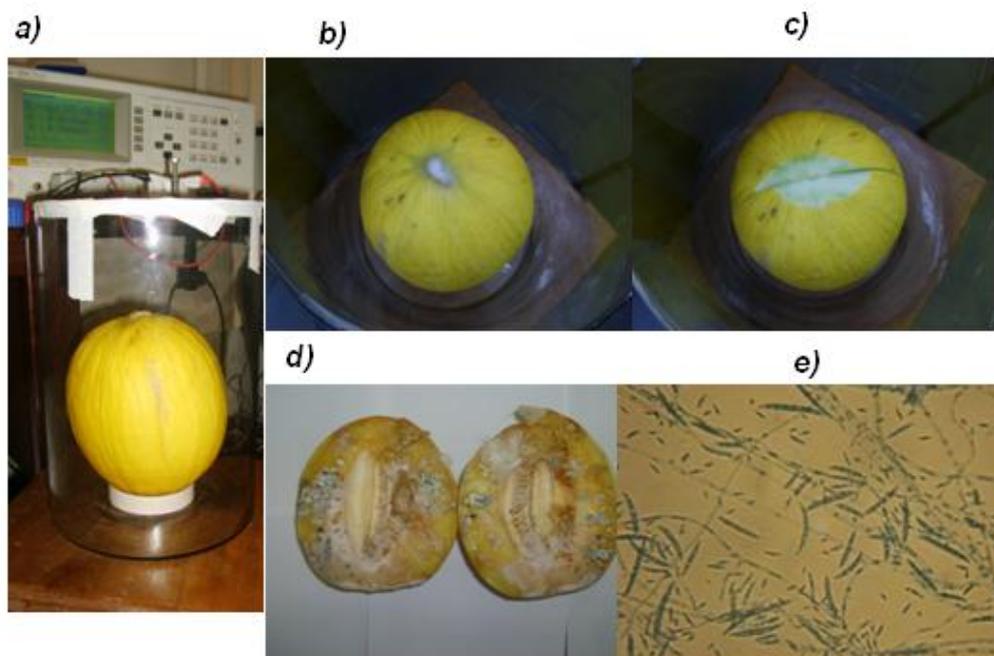


Figura 63 – Melão amarelo no recipiente fechado de 7,8 litros – 1º dia (a), Melão amarelo com aparecimento de fungo no talo (b), Pedacoço do melão amarelo com fungos – 6º dia (c). Micro-organismo impregnado no melão amarelo – 10º dia (d) e imagem do fungo *Fusarium* sp (e) encontrado no melão amarelo.

O material foi colhido e levado ao Laboratório de Microbiologia e Biologia Molecular – LabMicro usando-se a técnica de Microcultivo [171;172] para identificação dos possíveis fungos existentes no melão. Os fungos foram identificados pelos estudantes Diogo Rosso, Elaine Latocheski e João Destro, sob orientação da Prof^a Dr^a Ida Chapaval Pimentel, da UFPR. O fungo encontrado foi o *Fusarium* sp.

Na Figura 64, é mostrada a média da sensibilidade, à qual corresponde barra de erro de 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições para sensor químico baseado nas três nanoestruturas de carbono. As medidas foram usadas numa frequência de 27 kHz e tensão de 500 mV.

Observou-se que curva da sensibilidade $\Delta G/G$ dos dispositivos permaneceu quase inalterada do 1º ao 3º dia para os sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (ver Figura 64-a) e NEC/PVA (ver Figura 64-c). A Figura 64 sugere que, no melão amarelo, do 4º ao 6º dia, ocorreu formação da colônia de fungos, impedindo o amadurecimento do fruto (ver Figura 64a-c). Para NTCPMs/PVA e N-

NTCPMs/PVA, não houve variação da sensibilidade $\Delta C/C$ do 1º ao 3º dia (ver Figura 64a-b).

A partir do 6º dia, após a lavagem do fruto, ele foi aberto e monitorado por mais quatro dias. Continuamos as medidas no intuito de determinar o estado de maturação do melão.

Através do sensor químico de NTCPMs/PVA e NEC/PVA é possível identificar o aparecimento dos fungos, uma vez que a maior variação da sensibilidade está relacionada a $\Delta G/G$ de 7º ao 10º dia (ver Figura 65a-c). Também observamos, para N-NTCPMs/PVA, mudança da curva da sensibilidade da $\Delta G/G$ e $\Delta C/C$ do 7º ao 10º dia (ver Figura 64b). Para NEC/PVA, houve variação $\Delta C/C$ do 7º ao 10º dia. Diante desse resultado, é possível detectar fungos utilizando esse tipo de sensor químico.

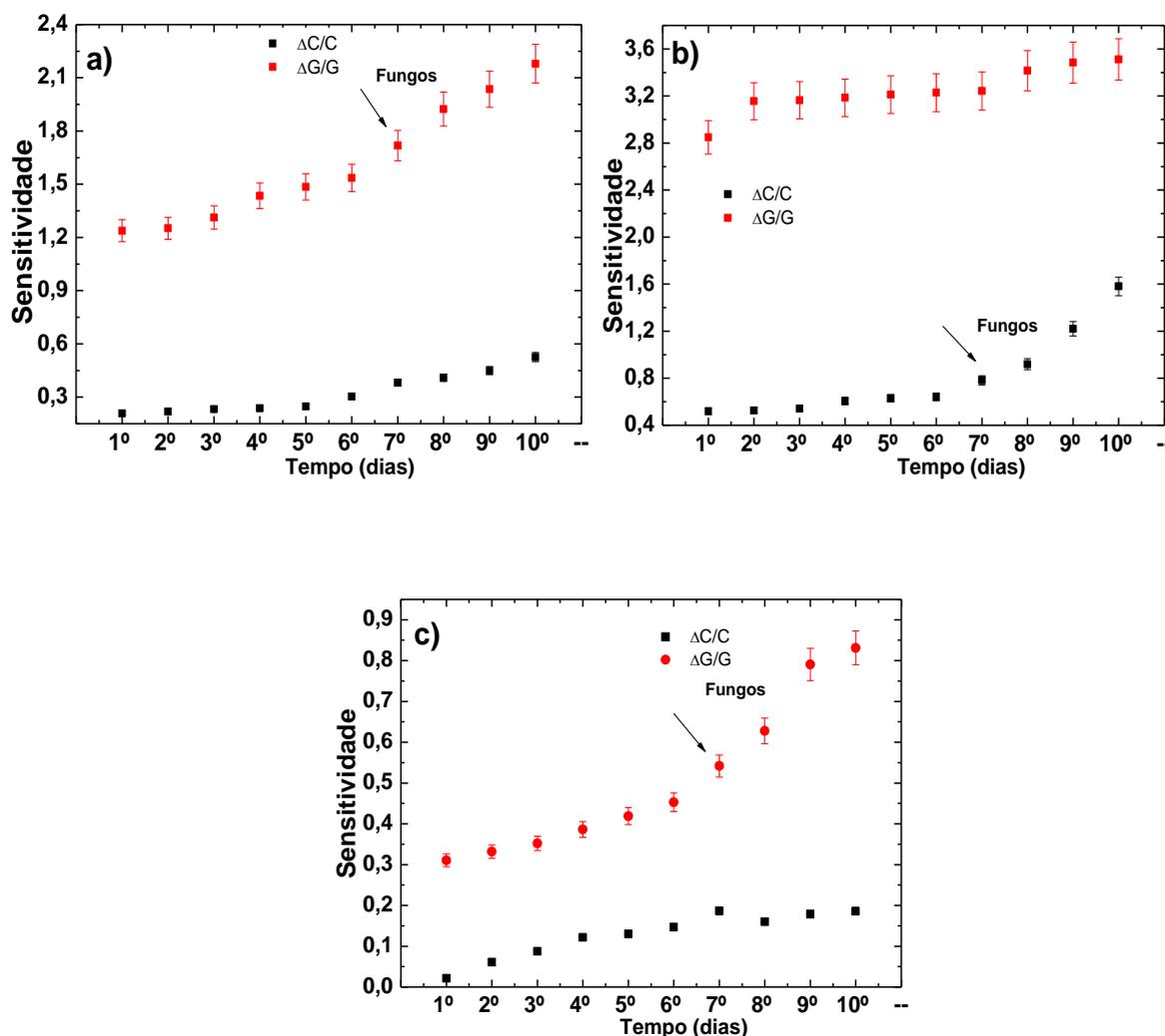


Figura 64 – Sensitividade do sensor baseado em compósitos NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) durante o ciclo de maturação do melão amarelo, por 10 dias. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

Comparando-se a média dos resultados experimentais dos 12 sensores de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA no estado de maturação do melão, percebemos uma variação de G superior no estado de maturação do melão amarelo para o sensor baseado em compósito de N-NTCPMs/PVA, se comparado com outros compósitos de NTCPMs/PVA e NEC/PVA.

Será necessário fazer um protocolo de medidas, que será utilizado para detectar qual substância é responsável pela variação da condutância e da capacitância, bem como controlar o aparecimento do fungo, para que o fruto possa chegar à maturação saudável.

4.6.11 Melão Charentais

4.6.12 Resultados e discussões

A Figura 66 mostra o estado de maturação do melão charentais amadurecido e impregnado de fungos

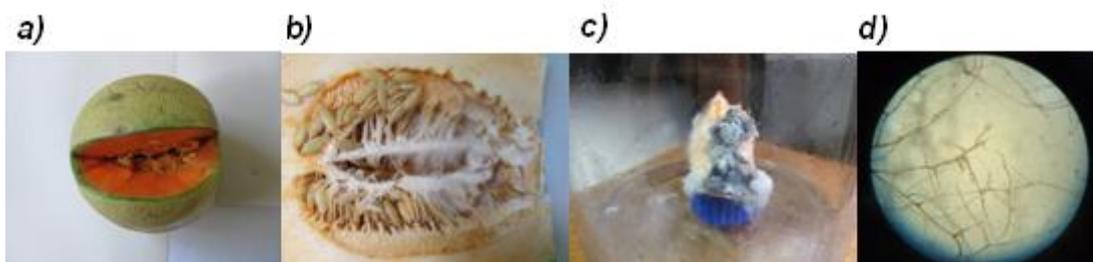


Figura 65 – Melão charentais – 1º dia (a), aparecimento de fungo no interior no melão charentais (b), fungo no melão charentais dentro de um recipiente lacrado de 7,8 litros (c) e imagem do fungo *Drechslera sp* encontrado no melão charentais (d).

Repetimos os mesmos cuidados de limpeza e procedimentos de medidas elétricas mencionados anteriormente. O melão charentais foi mais um tipo de melão analisado e ainda requer cuidados durante sua maturação.

Foram feitas medidas AC com melão charentais após o 1º, 2º e 3º dias. O melão charentais foi guardado no refrigerador. Antes das medidas, permaneceu 30 minutos fora da refrigeração, para que entrasse em equilíbrio térmico com ambiente.

Os resultados experimentais nos três primeiros dias apresentaram aumento de G nos três sensores químicos de nanoestruturas de carbono (ver Figura 67). Antes de

iniciar a medida no 4º dia, colocamos uma colônia de fungos *Drechslera sp* sobre o melão charentais saudável no recipiente fechado de 7,8 litros. Houve aumento em G.

No 5º dia medimos novamente apenas com a colônia de fungos, e ocorreu um aumento significativo de G na resposta nos três sensores (ver Figura 67). Em seguida essa colônia foi retirada no 6º dia. A colônia de fungos foi deixada no recipiente por 30 minutos antes de as medidas continuarem.

O melão charentais foi novamente lavado no 6º dia, de acordo com o procedimento de limpeza já mencionado. Medimos novamente sem a colônia de fungos e pudemos observar uma queda de G nos três sensores químicos. Logo, podemos concluir que o aumento dessa variação ocorreu devido à formação de fungos e não ao aroma do melão charentais.

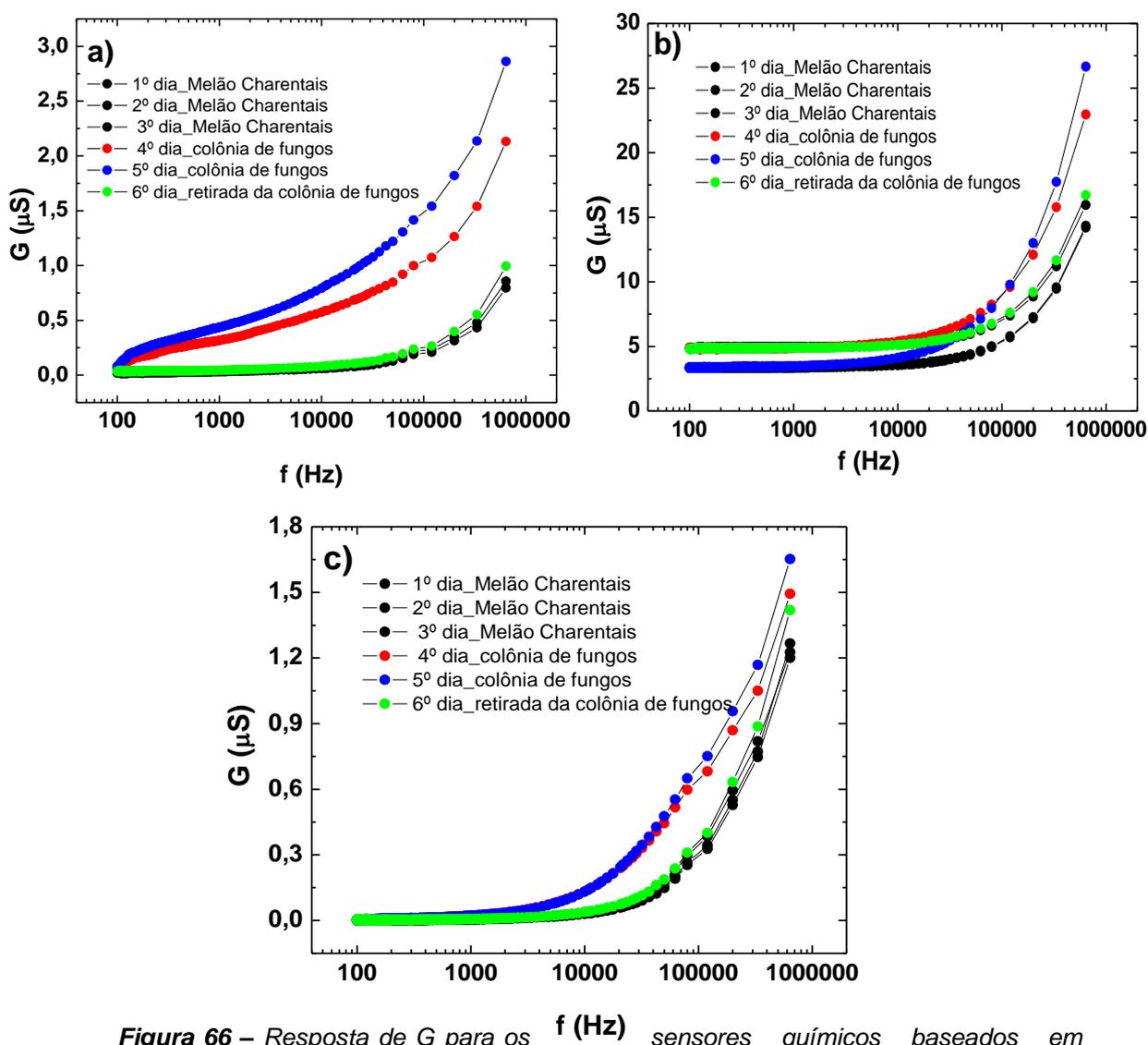


Figura 66 – Resposta de G para os f (Hz) sensores químicos baseados em compósitos de N-NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) no melão charentais e colônia de fungos *Drechslera sp*.

Com os resultados obtidos, observamos um aumento de $\Delta C/C$ e $\Delta G/G$ no período de 10 dias para os sensores baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA (ver Figura 67). As medidas foram usadas numa frequência de 27 kHz e tensão de 500 mV. Diante dos resultados obtidos anteriores para melão amarelo, acredita-se que também houvesse formação de fungos no melão charentais.

Foi observado que o sensor químico baseado em compósitos de NTCPMs/PVA (ver Figura 67-a) e NEC/PVA (ver Figura 67-c) apresentou o crescimento da curva da sensibilidade ($\Delta G/G$) do 7º ao 10º dia. A Figura 67 sugere que no 7º dia estará começando a formação da colônia de fungos no melão charentais. Também observamos que N-NTCPMs/PVA (ver Figura 67-b) e NEC/PVA (ver Figura 67-c) apresentaram mudança na curva da sensibilidade ($\Delta C/C$) do 7º ao 10º dia. Do 7º ao 10º dia fungos poderão se formar, uma vez que na casca do melão charentais aparece uma região escura e com mofo.

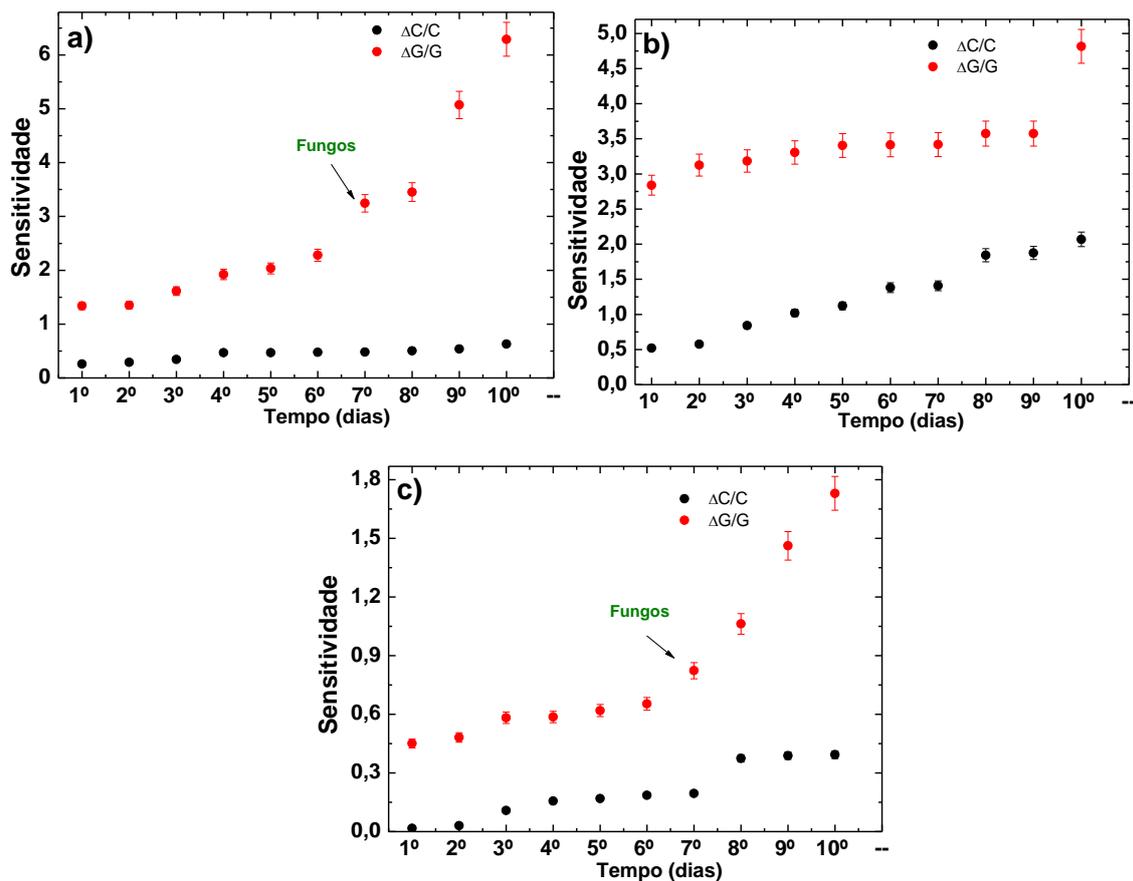


Figura 67 – Sensitividade dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) do melão charentais, por 10 dias. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

Nesse estado seria complicado continuar a maturação do melão. O fungo observado foi *Drechslera sp.*

Sempre foi lavado o melão charentais antes da medida, para evitar o aparecimento de fungos.

4.6.13 Melão Gália

4.6.14 Resultados e discussões

Diante dos resultados anteriores, fizemos novas medidas AC para melão gália durante seis dias consecutivos. Nos três primeiros dias, as medidas foram realizadas com melão saudável. Resolvemos colocar uma colônia de fungos *Fusarium sp* sobre o melão gália saudável no recipiente fechado de 7,8 litros. A colônia de fungos foi deixada no recipiente por 30 minutos antes de as medidas continuarem. Observamos que G apresentou um crescimento da curva e, em seguida, a colônia foi retirada, havendo um decréscimo de G nas três nanoestruturas de carbono.

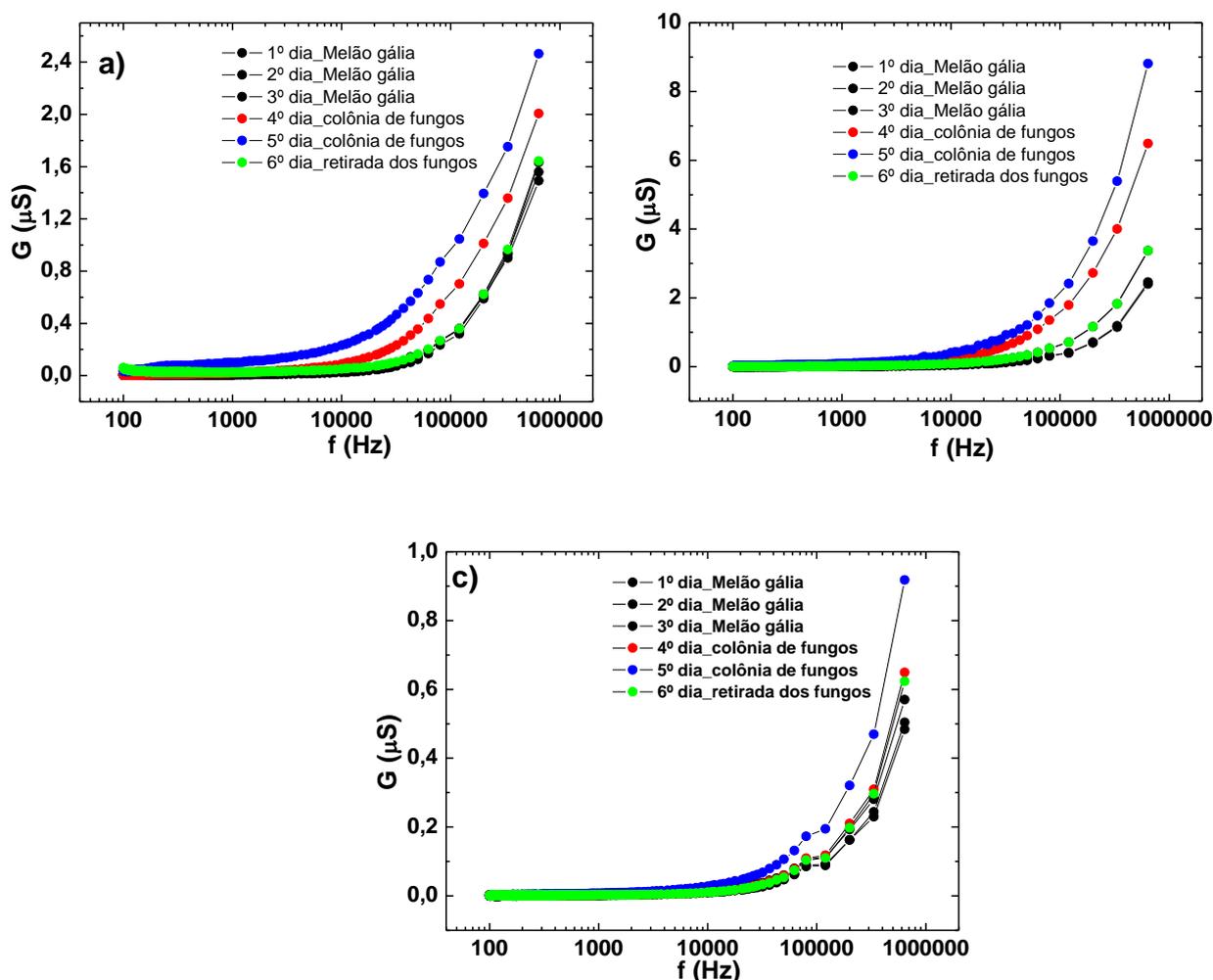


Figura 68 – Resposta de G para sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) no melão gália e uma colônia de fungos.

Nesse experimento, concluímos que o aumento de G se dava com o aparecimento dos fungos (ver Figura 68).

Durante as medidas elétricas AC realizadas, ocorreu novamente aparecimento da colônia de fungos no melão gália, neste caso o *Fusarium sp*, apesar de todos os cuidados de limpeza. As medidas foram feitas numa frequência de 27 kHz e tensão de 500 mV. Diante dos resultados obtidos para melão amarelo e charentais, acreditou-se que também haveria a formação de fungos no melão gália. Logo, no 6º dia houve a formação da colônia de fungos uma vez que a sensibilidade $\Delta C/C$ e $\Delta G/G$ aumentou nas três nanoestruturas de carbono. Continuamos medindo G , que apresentou um aumento em todos os dias para os três sensores (ver Figuras 69). Todas as medidas

foram feitas no mesmo horário e seguindo o mesmo procedimento com recipiente de 7,8 litros.

Na Figura 69, é mostrada uma mudança da curva de $\Delta G/G$ do 1º ao 5º dia, período que corresponde à maturação, e do 6º ao 10º dia, quando apareceu uma colônia de fungos no melão gália, para sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA (ver Figura 69-a) e N-NTCPMs/PVA (ver Figura 69-c).

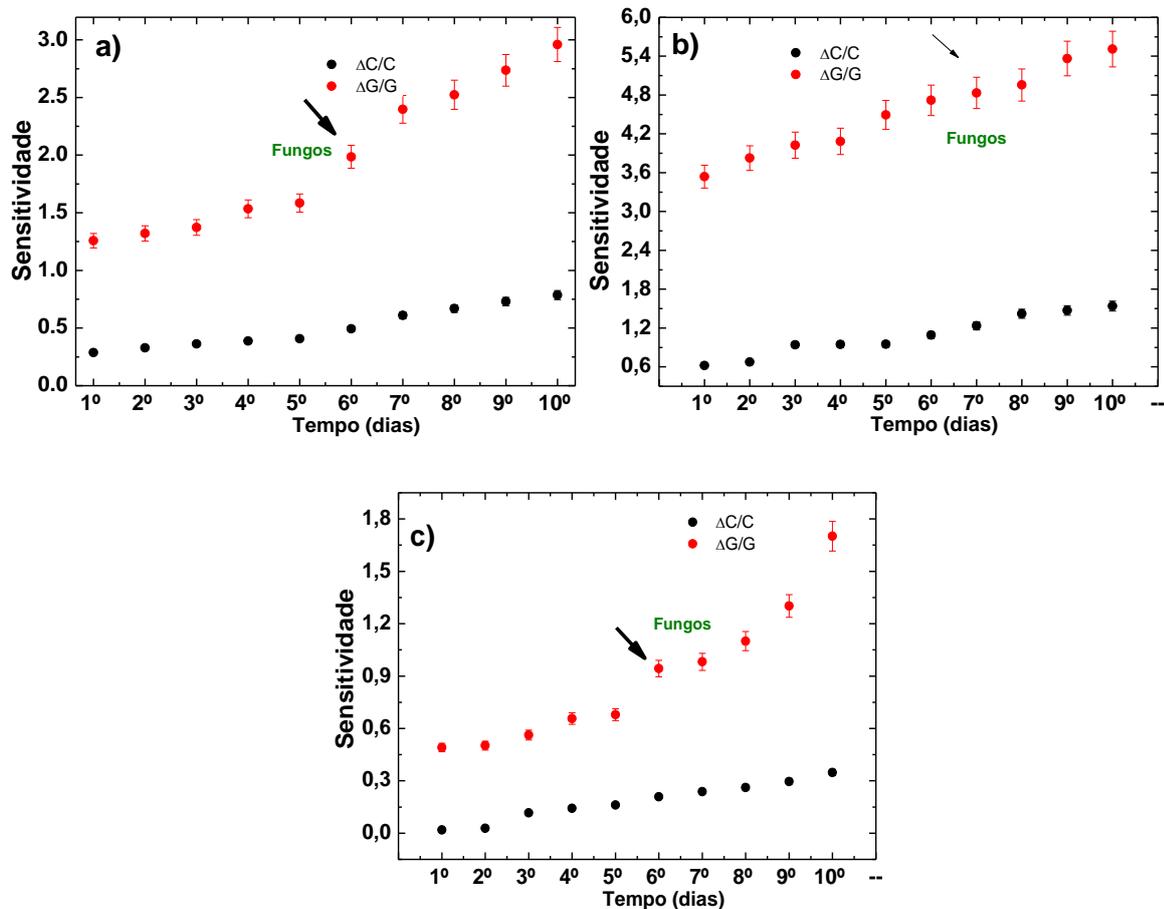


Figura 69 – Sensitividade ($\Delta G/G$) e ($\Delta C/C$) de NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) do melão gália durante os dez dias. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

Comparando os resultados dos sensores químicos baseados nas três nanoestruturas de carbono, verificamos que para o melão charentais e gália foram identificados dois fungos distintos. Os fungos foram *Drechslera sp* e *Fusarium sp*. Observamos no gráfico o acréscimo da sensibilidade $\Delta G/G$ para fungo *Drechslera sp*,

ao passo que para o fungo *Fusarium sp* o acréscimo correu na sensibilidade $\Delta C/C$ (ver Figura 70).

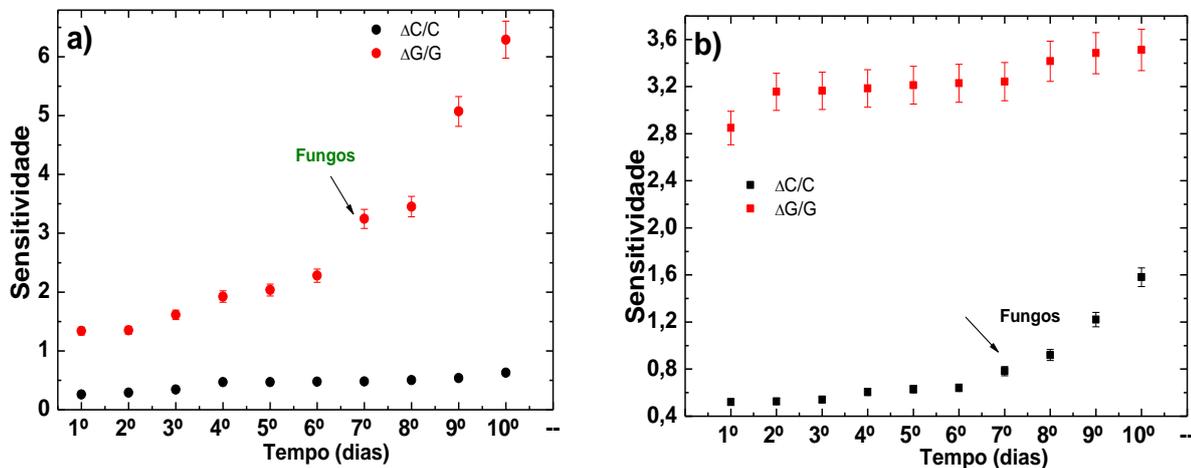


Figura 70 – Resposta da sensibilidade $\Delta G/G$ e $\Delta C/C$ do melão charentais (a) e melão amarelo (b) em função dos dias.

Não conseguimos finalizar o estado de maturação dos três melões, mas o resultado indica que os sensores podem detectar a proliferação desses fungos numa frequência de 27 kHz e tensão de 500 mV.

4.7 FUNGOS

Ao reino dos fungos pertencem todos os seres conhecidos por mofo, bolores, cogumelos e leveduras. São seres vivos sem clorofila e podem ser unicelulares ou pluricelulares. Existe uma grande variedade de fungos; a mudança no meio do cultivo dos fungos pode resultar no isolamento de um fungo diferente. Para a seleção de um meio de cultura em fungos devem ser considerados as suas condições físicas de origem e o tipo de fungo. Os fungos garantem comida secretando enzimas na superfície em que estão vivendo. As enzimas digerem a comida, que é absorvida, já em forma líquida, diretamente pelas paredes da hifa (filamentos). A luminosidade também é um fator importante às vezes, pois alguns fungos necessitam de luz para se reproduzirem [174-176].

Observamos e identificamos os tipos de melão e os tipos de fungos, sendo avaliados dois tipos de fungos: *Fusarium sp* e *Drechslera sp* (ver Figura 71). O

experimento foi feito em dez dias, e, no primeiro dia, as medidas foram feitas com melão verde. Durante os dias subsequentes, as medidas foram realizadas em ambos os melões, guardados no refrigerador depois do uso para que não estragassem.

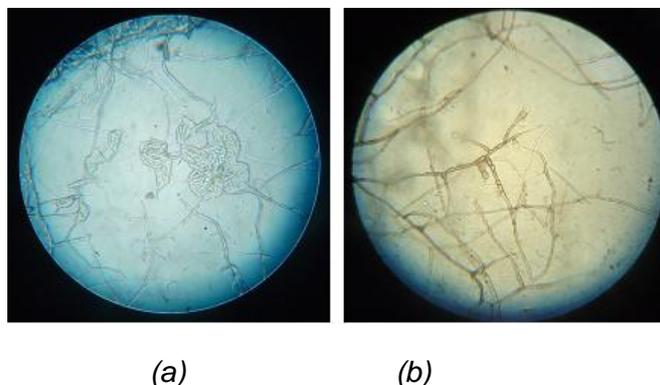


Figura 71 – Os dois gêneros de fungos estudados: *Fusarium sp* (a) *Drechslera sp* (b).

As medidas elétricas AC foram monitoradas durante a exposição dos sensores às culturas de *Fusarium sp* e *Drechslera sp* crescidas no Laboratório de Biologia. Os crescimentos dessas duas colônias de fungos retiradas dos melões ocorreram durante 14 dias. Após a sua preparação pela inoculação desses fungos em recipientes fechados, contendo meio de agar¹² dextrose, previamente esterilizado a 120°C, 1 atm, por 20 min, foram realizadas as medidas elétricas de G e C dos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA expostos aos dois tipos de fungos exemplificados na Figura 72.

Os dados abaixo apresentam a média dos resultados para cada sensor químico, obtidos em temperatura ambiente entre 20 e 24 °C (ver Figura 72).

Analisando o gráfico da Figura 72, percebemos que, no tempo de maturação do melão, a resposta de ΔG e ΔC muda de uma variedade de melão para outra. Comparando os três sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA, N-NTCPMs/PVA e NEC/PVA, é possível diferenciar os dois tipos de fungos. Com essa análise pudemos perceber que há diferenças na sensibilidade ΔG dos sensores de NTCPMs/PVA (ver Figura 72-a) para os dois fungos durante os dez dias. Para os sensores de N-NTCPMs/PVA, houve mudança da sensibilidade ΔG do melão charentais para o gália (ver Figura 72-b).

¹² É um polissacarídeo complexo, obtido a partir de algas marinhas, que já vem sendo usado para deixar alimentos como geleias e sorvetes mais espessos.

Com esse estudo foi possível identificar que tipos de nanoestruturas de carbono são responsáveis pela maior variação da sensibilidade dos melões e dos fungos. Observou-se que os sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA apresentaram uma variação da sensibilidade $\Delta G/G$.

Concluimos através desses resultados que os sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA são os mais adequados para o uso na detecção de fungos, enquanto para os diferentes tipo de melão são os sensores químicos de N-NTCPMs/PVA.

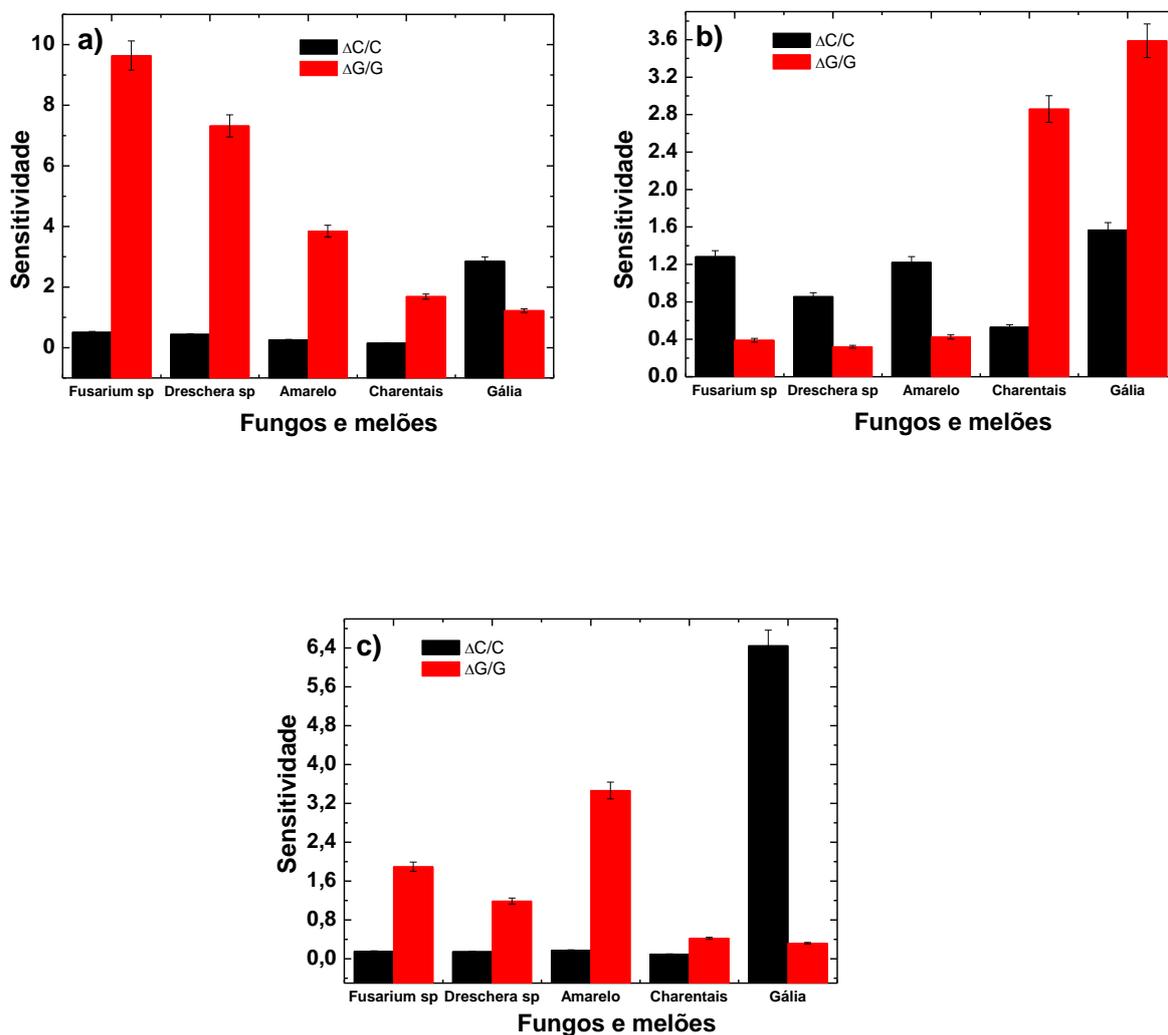


Figura 72 – Comparação da sensibilidade dos sensores químicos baseados em três compósitos diferentes: NTCPMs/PVA (a), N-NTCPMs/PVA (b) e NEC/PVA (c) para os melões e fungos. A barra de erro é de aproximadamente 5% do valor da medida, sendo referente a três medidas sob as mesmas condições.

5 CONCLUSÕES

Nesta tese, dedicada à aplicação de sensores químicos, mostrou-se que eles foram capazes de identificar os voláteis e estados de amadurecimento de fruto.

Foram investigadas as aplicações das três nanoestruturas de carbono em sensores químicos através das medidas elétricas AC para os solventes voláteis e frutos.

Com os resultados dos dados observamos que, para todas as concentrações, o valor da resistência do filme ficou em torno de $1 \text{ M}\Omega$ nas medidas elétricas DC e AC, usando-se dois diferentes de nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono foram NTCPMs e NTC_6/PVA , obtidos na África do Sul e na Unicamp, respectivamente.

Diante dos resultados, conclui-se que o dispositivo mostrou bom desempenho mesmo para as concentrações mais baixas.

Dos experimentos iniciais, ficaram também evidentes a boa estabilidade e a reprodutibilidade na resposta dos dispositivos construídos, pois eles mantêm um mesmo padrão geral de sinal de saída quando é feita a repetição dos experimentos sob idênticas condições, e os nossos experimentos revelaram resultados suficientemente satisfatórios.

Observou-se que, após terem sido feitas as varreduras de frequências, há uma relação de ruído (padrão de ruído) para sinal muito elevada na faixa de $50 < f < 80 \text{ Hz}$ para G e C , havendo uma melhor faixa de $100 \leq f \leq 27 \text{ k Hz}$. Esse padrão de ruído apresenta uma função envelope decorrente do substrato de fibra de vidro e da própria sujeira eletromagnética na rede elétrica, uma vez que os eletrodos interdigitados sem filme depositado sobre eles, ou com um filme de PVA sem nanotubos, mostram o mesmo padrão de ruído. As tendências qualitativas similares foram obtidas igualmente com os dispositivos baseados em compósito de NTC_6/PVA , indicando comportamento similar no uso dos nanotubos de carbono diferentes.

Os valores de G e C dos sensores químicos baseados em NTCPMs/PVA expostos ao etanol mostraram que o estado de equilíbrio é atingido rapidamente, levando em consideração que o intervalo de tempo é de 1 s . No caso de sensores químicos de N-NTCPMs/PVA, leva-se alguns minutos para a estabilização para o vapor de etanol, mas chega-se à saturação. Observou-se que os sensores químicos baseados em compósitos de NEC/PVA exigem mais tempo para atingir a condição de estado estacionário. Portanto, conclui-se que a diferença da resposta dos sensores químicos baseados em compósitos em NTCPMs/PVA e N-NTCPMs/PVA está

relacionada com a cinética da interação do etanol, que é um processo muito lento na resposta temporal para N-NTCPMs/PVA, apesar dos sensores terem a mesma arquitetura que os outros quando expostos ao vapor químico (etanol) e ao material hospedeiro (PVA).

Nos sensores químicos baseados em compósitos de NTCPMs/PVA e N-NTCPMs/PVA expostos ao metanol foi observada uma dificuldade devido à instabilidade da linha de base correspondente a G_0 e C_0 , o que não foi observado para os sensores químicos de NEC/PVA.

Depois dos resultados para os solventes (etanol, metanol, isopropanol, tolueno, acetona e clorofórmio), estudamos amadurecimento de frutos.

Por meio dos sensores químicos é possível analisar o amadurecimento do fruto de modo a diferenciar as possibilidades de comercialização, direta ao consumidor ou para as fábricas que produzem molhos, sucos, geleia, doces dependendo da fruta utilizada.

Diante dos fungos *Fusarium sp* e *Drechslera sp* encontrados nos melões, é necessário fazer um protocolo de medidas. Esse protocolo é utilizado para detectar qual substância é responsável pela variação da condutância e da capacitância. Também é preciso controlar o aparecimento do fungo, para que o fruto possa chegar à maturação saudável.

Não conseguimos finalizar o estado de maturação dos três melões, mas o resultado indica que os sensores podem detectar a proliferação desses fungos.

Existem ainda vantagens em se desenvolver sensores químicos com estas nanoestruturas de carbono em relação aos convencionais, fabricados a partir de semicondutores inorgânicos, pelo aspecto de custo, visto serem materiais usualmente bem mais baratos e envolverem tecnologias menos sofisticadas que os semicondutores inorgânicos tradicionais. Podemos citar a sua facilidade de operação, que pode ser realizada em temperatura ambiente, bem como a importância de desenvolver um sensor químico de custo menor que o do nariz eletrônico portátil *Cyranose 320*, vendido comercialmente em 2000, que está na ordem de US\$ 9.000,00 (nove mil dólares) [126].

As três nanoestruturas de carbono apresentaram sensíveis alterações em suas propriedades quanto à interação com os voláteis, ao fruto e até mesmo com aparecimento dos fungos. Os experimentos conduzidos com NTCPMs, N-NTCPMs e NEC apresentaram bons resultados, que satisfazem os objetivos propostos por este trabalho. Suas principais características, como sensibilidade, responsividade e tempo de resposta, se mostraram adequadas para seu uso em dispositivos sensores.

Com este conjunto de sensores, acreditamos ser possível pensar na construção do nariz eletrônico para torná-lo mais abrangente em suas aplicações.

6 TRABALHOS FUTUROS

Os trabalhos futuros a serem realizados serão apresentados a seguir:

- Identificar substâncias complexas como mistura de gasolina, ou seja, gasolina adulterada por adição de quantidade extra de álcool em sua concentração;
- Finalizar o estudo do amadurecimento de tomate e melão;
- Estudar amadurecimento de outros frutos;
- Implementar a possibilidade de um sistema de nariz eletrônico usando as três nanoestruturas de carbono;
- Criar um mecanismo para controlar o aparecimento dos fungos nos frutos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD, Kaleem. *et al.* *Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotube and alumina composites.* Applied Physics Letters, v.89, pp.122-123, **2006**.
2. ARAB, M. *et al.* *Direct growth of the multi-walled carbon nanotubes as a tool to detect ammonia at room temperature.* Chemical Physics Letters, v. 433, pp.175-181, **2006**.
3. ASTORGA, D.; MENDOZA, H. R. *Electrical Conductivity of multiwall carbon nanotubes thin films.* Optical Materials, v.27, pp.1228-1230, **2005**.
4. BELIN, T.; EPRON, F. *Characterization methods of carbon nanotubes: a review.* Materials Science and Engineering B, v.119, pp.105-118, **2005**.
5. GONÇALVES, C. S. *Síntese, caracterização e aplicação de polímeros conjugados derivados de ferroceno e de bisfenol-A.* 2008. 228f. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, **2008**.
6. COMINI, E. *et al.* *Stable and highly sensitive gase sensors based on semiconducting Oxide nanobelts.* Applied Physics Letters, v.81, n.10, pp.1869-1871, **2002**.
7. MACIEL, P. A.; LEITE, F.; LONGO, R. E. *Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NOx (Nanostructured tin dioxide as a NOx gas sensor).* Cerâmica, v.49, pp.163-167, **2003**.
8. NOUREDDINE, B. *et al.* *Electronic Nose Based on Metal Oxide Semiconductor Sensors as an Alternative Technique for the Spoilage Classification of Red Meat.* Journal Sensors, v. 8, n. 1, pp.142-156, **2008**.
9. WEBER, I. T, *et al.* *Desenvolvimento de sensores para gás à base de SnO₂ nanoestruturado: influência da microestrutura no desempenho do sensor.* Cerâmica, v.46, p.299, **2000**.
10. PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. *Novos Materiais Poliméricos para Sensores de Gases.* Embrapa. Comunicado Técnico, n.29, pp. 1-5, **1998**.
11. KLIE, R. F. *et al.* *Multi-walled carbon nanotubes on amorphous carbon films.* Carbon, v.42, pp.1953-1957, **2004**.
12. PAIVA, M. C. *et al.* *Mechanical and morphological characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes.* Carbon, v.42, pp. 2849-2854, **2004**.

13. ZHOU, X. C. *et al.* *Computational study of B- or N-doped single-walled carbon nanotubes as NH₃ and NO₂ sensors.* Carbon, v. 45 , pp. 2105–2110, **2007**.
14. ZHUE, S. M.; ZHO H. S. *Simple thermal chemical vapor deposition synthesis and electrical property of multi-walled carbon nanotubos.* Physical E, v.24, pp.14-18, **2004**.
15. ZOU, J. *et al.* *A General Strategy to Disperse and Functionalize Carbon Nanotubes using Conjugated Block.* Advanced Functional Materials, v.19, pp.479-483, **2009**.
16. CANTALINIA, C. *Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications.* Journal of the European Ceramic Society, v.24, pp.1405-1408, **2004**.
17. HAN, J. T. *et al.* *Transparent, Conductive, and Superhydrophobic Films from Stabilized Carbon Nanotube/Silane Sol Mixture Solution,* Advanced Materials, v. 20, pp. 3724-3727, **2008**.
18. IJIMA, S. *Helical microtubules of graphitic carbon,* Nature, v.354, pp.56-58, 1991.
19. WANG, G. S. *et al.* *Multi-walled carbon nanotube-based gas sensors for NH₃ detection.* Diamond and Related Materials, v.13, pp.1327-1332, **2004**.
20. LI, C.; CHOU, T. *Atomistic Modeling of Carbon Nanotube-based Mechanical Sensors.* Journal of Intelligent Material Systems and Structures, v.17, pp.1-9, **2006**.
21. WANG, C. *et al.* *Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures.* Polymers Science, v.29, pp.1079-1141, **2004**.
22. PENZA, M.; ANTOLINI; VITTORI-ANTISARI, M. *Carbon nanotubes-based surface acoustic waves oscillating sensor for vapour detection.* Thin Solid Films, v. 472, pp. 246-252, **2005**.
23. LEE, S. *et al.* *Effects of Mechanical Strain on the Electric Conductivity of Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT)/Polyurethane (PU) Composites.* Fibers and Polymers, v.10, n.1, pp.71-76, **2009**.
24. KIM, S. J. *Flexible Alcohol Vapor Sensors using Multiple Spray-Coated SWNTs on PES Substrates.* Journal of the Korean Physical Society, v. 54, pp. 1779-1781, **2009**.
25. VALENTINI, L. *et al.* *Role of defects on the gas sensing properties of carbon nanotubes thin films: experiment and theory.* Chemical Physics Letters, v. 384, pp. 356-361, **2004**.
26. GHOSH, S.; SOOD, K. A.; KUMAR, N. *Carbon Nanotube Flow Sensors.* Journal Science, v. 299, n. 5609, pp.1042-1044, **2003**.
27. GRUJICIC, M.; CAO, G.; ROY, W.N. *A computational analysis of the carbon-nanotube-based resonant-circuit sensors.* Applied Surface Science, v.229, pp.316-323, **2004**.

28. SAYAGO, I.; SANTOS, H.; HORRILLO, M. C. *Carbon nanotube networks as gas sensors for NO₂ detection*, *Talanta*, v.77, pp.758-764, **2008**.
29. SHU, P.; CHO, K. *Ab Initio Study of Doped Carbon Nanotube Sensors*. *Nano Letters*, v.3, pp. 513-517, **2003**.
30. BASUDEV, P.; BATABYAL, S, K.; PAL, K. J. *Electrical Bistability and Memory Phenomenon in Carbon Nanotube Conjugated Polymer Matrixes*. *Journal Physics Chemical B*, v. 110, pp. 8274-8277, **2006**.
31. SULONG, A. B. *et al. Electrical Conductivity Behaviour of Chemical Functionalized MWCNTs Epoxy Nanocomposites*. *European Journal of Scientific*, v.29, n.1, pp.13-21, **2009**.
32. LI, J. X.; CHEN, S. J.; FENG, C. Y. *Characterization of silicon nanoporous pillar array as room-temperature capacitive ethanol gas sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.123, pp.461-465, **2007**.
33. BELIN, T.; EPRON, F. *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*. *Materials Science and Engineering B*, v.119, pp.105-118, **2005**.
34. LEWIS, N. S. *Comparisons between Mammalian and Artificial Olfaction Based on Arrays of Carbon Black-Polymer Composite Vapor Detectors*. *Accounts of Chemical Research*, v.37, pp.663-672, **2004**.
35. MAKHIJA, K. K., *et al. Indium oxide thin film based ammonia gas and ethanol vapour sensor*. *Bulletin of Material Science*, v.28, pp.9-17, **2005**.
36. SINHA, N.; MA J.; YEOW, J. T. W. *Carbon Nanotube-Based Sensors*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 6, pp. 573-590, **2006**.
37. SINGH, C. R.; SINGH, O.; SINGH, M.P.; CHANDI, P. S. *Synthesis of zinc oxide nanorods and nanoparticles by chemical route and their comparative study as ethanol sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 135, pp. 352-357, **2008**.
38. GREENSHIELDS, M. W. C. C *et al. Composites of Polyvinyl Alcohol and Carbon (Coils, Undoped and Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes) as Ethanol, Methanol and Toluene Vapor Sensors*. *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, v.11, pp 1-8, **2011**.
39. ANDRADE, Ricardo L. T. *et al. Sistema com atmosfera controlada para a caracterização de sensores de gases*. Nota técnica. Departamento de Química — Universidade Federal de São Carlos - São Carlos – São Paulo: **1997**.
40. SNOW, E. S.; PERKINS, F. K.; ROBINSON, J. A. *Chemical vapor detection using single-walled carbon nanotubes*. *Chemical Society Reviews*, v.35, pp.790-798, **2006**.

41. PENZA, M; CASSANO, G. *Carbon nanotubes-coated multi-transducing sensors for VOCs detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, v.111–112, pp.171–180, **2005**.
42. SNOW, E. S.; PERKINS, F. K.; ROBINSON, J. A. *Chemical Sensors from Carbon Nanotubes*. Chemical/Biochemical Research, v.67, pp.1-2, **2006**.
43. RAI, P. K. *et al. Dispersions of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes In: Strong Acids: Solubility and Rheology*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v.7, pp. 3378-3385. **2007**.
44. CHANG, Y. W. *et al. Electrically refreshable carbon-nanotube-based gas sensors*. Science Nanotechnology, v. 18, pp. 1-4, **2007**.
45. VALENTINI, L. *et al. Highly sensitive and selective sensors based on carbon nanotubes thin films for molecular detection*. Diamond and Related Materials, v. 13, pp. 1301-1305, **2004**.
46. KANG, I. *et al. A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring*. Smart Materials and Structures, v. 15, pp. 737-748, **2006**.
47. FILHO, A. G. S.; FAGAN, S. *Funcionalização de Nanotubos de carbono*. Revista Química Nova, v. 30, n. 7, pp. 1695-1703. **2007**.
48. SILVA, L. B.; S. FAGAN, B.; MOTA, R. *Ab initio study of deformed Carbon Nanotube Sensor for Carbon Monoxide*. Nano Letters, v.4, n.65, **2004**.
49. VAIRAVAPANDIAN, D. *et al. Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications incatalysis and sensing*. Analytica Chemical Acta, v. 626, pp.119–129, **2008**.
50. ZHANG Y. *et al. Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, v.79, n.19, pp. 3155-3157, **2001**.
51. MCEUEN, P. L.; FUHRER, M. S.; PARK, H. *Single-walled carbon nanotube electronics*. Transactions on Nanotechnology, v.1, n.1, pp.78-84, **2002**.
52. VARGHSE, O. K. *et al. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes*. Sensors and Actuators B: Chemical. 81, pp. 32-41, **2001**.
53. CUSANO, A. *et al. Charge transfer effects on the sensing properties of fiber optic chemical nano-sensors based on single-walled carbon nanotubes*. Carbon, v.47, n.3, pp.782-788, **2009**.
54. LOZZI, L. *et al. Role of defects on the gas sensing properties of carbon nanotubes thin films: experiment and theory*. Chemical Physics Letters, v.387, pp.356–361, **2004**.

55. LEE, K. *et al.* *Gas sensing properties of single-wall carbon nanotubes dispersed with dimethylformamide.* *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.135, pp. 214-218, **2008**.
56. VALENTINI, L. *et al.* *Effects of oxygen annealing on gas sensing properties of carbon nanotube thin films.* *Thin Solid Films*, v.436, pp. 95-100, **2003**.
57. CAVALCANTE, C. L. “*Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*”. 1998. 130f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **1998**.
58. SANTUCCI, S. *et al.* *NO₂ and CO gas adsorption on carbon nanotubes: Experiment and theory.* *Journal of Chemical Physics*, v.119, n.20, **2009**.
59. PAN, B.; XING, B. *Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes.* *Environmental Science & Technology*, v.42, n. 24, **2008**.
60. LI, X; LIU, J.; ZHU, C. *The study of adsorption gas sensor based carbon nanotube fil.).* *Science in China Ser. E Engineering and Materials Science*, v.48, n.4, pp.372-384, **2005**.
61. ZHAI, J. *et al.* *Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles.* *Science Nanotechnology*, v. 13, pp. 195–200, **2002**.
62. SNOW, E.S.; PERKINS, F. K.; ROBINSON. *Capacitance and Conductance of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Chemical Vapors.* *Nano Letters*, v.5, pp. 2414-2417, **2005**.
63. KIM, S. *et al.* *Effects of polymer coating on the adsorption of gas molecules on carbon nanotube networks.* *Applied Physics Letters*, v. 91, pp. 93126, **2007**.
64. SHU, P. *et al.* *Ab initio study of CNT NO₂ gas sensor.* *Chemical Physics Letters*, v.387, pp. 271-276, **2004**.
65. HORVÁTH, Z. E. *et al.* *The role of defects in chemical sensing properties of carbon.* *Applied Physics Letters A*, v.93, pp.495-504, **2008**.
66. JUNG, H. Y, *et al.* *Chemical sensors for sensing gas adsorbed on the inner surface of carbon nanotube channels.* *Applied Physics Letters*, v. 90, pp.153114, **2007**.
67. ZHOU, X. C. *et al.* *Organic vapour sensor based on quartz crystal microbalance coated with self-assembled monolayers.* *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.42 pp.59-65, **1997**.
68. JANATA, J. *Principles of Chemical Sensors.* Second Edition. Springer, 340p, **2009**.
69. ROSA, R. M. *et al.* *Conducting Polymer-Based Chemiresistive Sensor for Organic Vapours.* *Macromolecular Symposia*, v. 229, pp.138-142, **2005**.
70. EGGINS, B. R. *Chemical Sensors and Biosensors.* Conceito de sensor. Chapter 1. *AnTS Analytical Techiques in the Sciences.* John Wiley & Sons, LTD. pp.1-9.

71. PETTY, M. C. *Chemical Sensors and Actuators*. Molecular Electronics: From Principles to Practice. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, pp. 358-401, **2007**.
72. TAN, Y. *et al.* *Fast-response and high sensitivity gas sensors based on SnO₂ hollow spheres*. *Thin Solid Films*, v.516, pp.7840-7843, **2008**.
73. MATTOSO, L. H. C. *Desenvolvimento de sensores poliméricos para aplicações na agroindústria e meio ambiente*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Revista da EMBRAPA, p.33, **2001**.
74. BRAHIM, S. *et al.* *Carbon nanotube-based Ethanol Sensors*. *Science Nanotechnology*, v.20, p.7, **2009**.
75. SANTOS, P. S. *et al.* *Discrimination of different aromatic compounds in water, ethanol and wine with a thin film sensor array*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.103, pp. 98-103, **2004**.
76. CHAWLA, J. S. *et al.* *Semiconducting polymer coated single wall nanotube field-effect transistors discriminate holes from electrons*. *Applied Physics Letters*, v. 91, pp.43510, **2007**.
77. PAIVA, M. C. *et al.* *Mechanical and morphological characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes*. *Carbon*, v.42, pp. 2849-2854, **2004**.
78. KONG, N. R. F. *et al.* *Nanotube molecular wires as chemical sensors*. *Science*, v.287, pp.622-625, **2000**.
79. LEE, C. Y. *et al.* *Charge Transfer from Metallic Single-Walled Carbon Nanotube. Sensor Arrays*. *Journal Physics Chemical B*, 110, pp.11055-11061, **2006**.
80. TAPNURAT, M. *et al.* *Thick Film of Carbon Nanotube Composite for Ethanol Sensor*. *Journal Chiang Mai University*, v. 4, pp. 21-26, **2005**.
81. LEE, J. *et al.* *Conductive silicone/acetylene black composite film as a chemical vapor sensor*. *Synthetic Metals*, v.160, pp.1030-1035, **2010**.
82. MAHAR, B.; LASLAU, C. *Development of Carbon Nanotube-Based Sensors — A Review*. *Journal Sensors*, v.7, n.2, **2007**.
83. TOBIAS, P.; GOLDING, B. GHOSH, R. *Interface States in High-Temperature Gas Sensors Based on Silicon Carbide*. *Journal Sensors*, v. 2, pp. 543-547, **2003**.
84. JANG, Y.-T. *A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 99, pp. 118–122, **2004**.
85. BERNARDS, A. D. *Organic Semiconductors in Sensor Applications*. Springer series in Materials Science, v. 107, pp. 143-151, **2007**.

86. SANTOS, M. S. *Aprimoramento do sistema de reconhecimento de padrões do protótipo de um nariz artificial*. Revista Controle & Automação, v.16, n.2, **2005**.
87. LISBOA, H. M. *et al. Gestão de odores: fundamentos do Nariz Eletrônico*. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n.1, pp.663-672, **2009**.
88. ZHI Xu, *et al. Converting Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes into Semiconductors by Boron/Nitrogen Co-Doping*. Advanced Materials, v.20, pp.3615-3619, **2008**.
89. PARTRIDGE, A.C.; JANSEN, M.L; ARNOLD, W. M. *Conducting polymer-based sensors*. Materials Science and Engineering C, v. 12, pp. 37-42, **2000**.
90. BARISCI, J. N. *et al. Conducting polymer sensors for monitoring aromatic hydrocarbons using an electronic nose*. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 84, n. 2-3, pp. 252-257, **2002**.
91. FREUND M.S; LEWIS, N.S. *A chemically diverse conducting polymer-based electronic nose*. Proceedings of the National Academy of Sciences, v.92, 2652-2656, **1995**.
92. PENG, S. *et al. Carbon Nanotube Chemical and Mechanical Sensors*. Conference paper for the 3rd International Workshop on Structural Health Monitoring, pp.1-7, **2005**.
93. MELOA, C. P. *et al. Use of conducting polypyrrole blends as gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 109, pp.348-354, **2005**.
94. PARK, J. Y. *Carbon nanotube field-effect transistor with a carbon nanotube gate electrode*. Science Nanotechnology, v.18, pp.5, **2007**.
95. SHEVADE, A. V. *et al. Molecular modeling of polymer composite-analyte interactions in electronic nose sensors* Sensors and Actuators B: Chemical, v. 93, pp. 84-91, **2003**.
96. VALENTINI, L. *et al. Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues*. Sensors and Actuators B: Chemical, v.71, pp.55-59, **2000**.
97. RIUL JR, A. *A Ciência Imitando o Corpo Humano*. Physica E, n. 3, pp.39-46, **2003**.
98. GARDNER, J. W. *Detection of vapours and odours from as multisensor array using pattern recognition Part 1. Principal component and cluster analysis*. Sensors and Actuators B: Chemical, v.4 n.1-2, pp.109-115, **1991**.
99. JAMES, David. *et al. Chemical sensors for electronic noses systems*. Michroquimica Acta, v.1-2, pp.1-17, **2005**.
100. STELLA, R. *et al. Characterisation of olive oil by an electronic nose based on conducting polymer sensors*. Sensors Actuators B, v. 63, pp.1-9, **2000**.

101. SHARMA, P. *et al.* *Recent advances in carbon nanotube-based electronics.* Materials Research Bulletin, v.43, pp.2517-2526, **2008**.
102. MHLANGA, Sabelo D., *et al.* *The Effect of Synthesis Parameters on the Catalytic Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes using Fe-Co/CaCO₃ catalysts.* Journal Chemical, v.62, pp.67-76, **2009**.
103. KITSARA, M. *et al.* *Single chip interdigitated electrode capacitive chemical sensor arrays.* Sensors and Actuators B: Chemical, v.127, pp.186-192, **2007**.
104. KAWANO, T. *et al.* *An electrothermal carbon nanotube gas sensor.* Nano Letters, v.7, n. 12, pp. 3686-3690, **2007**.
105. RAHMAN, A. Md. *et al.* *Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers.* Sensors, v.8, pp.118-141, **2008**.
106. PATEL, S.V, *et al.* *Chemical capacitive microsensors for volatile organic compound detection.* Sensors and Actuators B, v.96, pp. 541-553, **2003**.
107. ZHAO, Q. *et al.* *Carbon Nanotube–Metal Cluster Composites: A New Road to Chemical Sensors?* Nano Letters, v.5, pp.847-851, **2005**.
108. TSAI, Y. C. *et al.* *Silver nanoparticles in multiwalled carbon nanotube–Nafion for surface-enhanced Raman scattering chemical sensor.* Sensors and Actuators B, v. 138, pp. 5-8, **2009**.
109. SOLIS, J. L. *et al.* *Fluctuation-Enhanced Sensing with Commercial Gas Sensors.* Sensors & Transducers Magazine, v.12, v.38, pp.59-66, **2003**.
110. WIT, M. *et al.* *Chemiresistive sensors of electrically conducting poly (2,5-thienylene vinylene) and copolymers: their responses to nine organic vapours.* Sensors and Actuators B: Chemical, v. 50, pp.164-172, **1998**.
111. SOTIROPOULOU, S.; CHANIOTAKIS, N. A. *Carbon nanotube array-based biosensor.* Analytical Bioanalytical Chemistry, v. 375, n. 1, pp.103-105, **2003**.
112. HOMER, M. L. *et al.* *Temperature effects on polymer-carbon composite sensors: evaluating the role of polymer molecular weight and carbon loading.* Journal Sensors, v.2, pp.871-877, **2003**.
113. LIN, C. W. *et al.* *Methanol sensors based on the conductive polymer composites from polypyrrole and poly (vinyl alcohol).* Materials Chemistry and Physics, v. 55, pp. 139-144, **1998**.
114. LIN, W. C.; Hwang, B.J.; LEE, C.R. *et al.* *Sensing behaviors of the electrochemically co-deposited polypyrrole - poly (vinyl alcohol) thin film exposed ammonia gas.* Materials Chemistry and Physics, v.58, pp.114-120, **1999**.

115. CASALINI, R. et al. *Organic vapour sensing thin films of co-ordination polymer: comparasion of electrical and optical techniques*. Sensors and Actuators B: Chemical, v.57, pp. 28-34, **1999**.
116. BARIÉ, N.; BÜCKING, M.; RAPP, M. *A novel electronic nose based on miniaturized SAW sensor arrays coupled with SPME enhanced headspace-analysis and its use for rapid determination of volatile organic compounds in food quality monitoring*. Sensors and Actuators B: Chemical, v.114, pp. 482-488, **2006**.
117. RAJAPUTRA, S. et al. *Multi-walled carbon nanotube arrays for gas sensing applications*. Science Nanotechnology, v.19, pp.1-6, **2008**.
118. LI, J. et al. *Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection*. Nano Letters, v.3, pp. 929-933, **2003**.
119. GREENSHIELDS, M. W. C. C et al. *AC-Conductance and Capacitance Measurements for Ethanol Vapor Detection Using Carbon Nanotube-PVA Composite Based Devices*. Journal Nanoscience and Nanotechnology, v. 10, pp. 1-5, **2010**.
120. DAI, L. et al. *Sensors and sensor arrays based on conjugated polymers and carbon nanotubes*. Pure Applied Chemical, v. 74, n. 9, pp.1753-1772, **2002**.
121. VLASOV, Y. et al. *Electronic tongues and their analytical application*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 373, n. 3, p. 136-146, **2002**.
122. WILKENS, W. F.; HATMAN, A. D. *An electronic analog for the olfactory processes*, Annals of the New York Academy of Sciences, v. 116, n. 2, Recent Advanced, pp. 608-612, **1998**.
123. PERSAUD, K.; DODD, G. *Analysis of discrimination mechanisms of the mammalian olfactory system using a model nose*. Revista Nature, v. 299, pp.353-355. **1982**.
124. YAMAZAKI, A. *Reconhecimento de padrões em um nariz artificial por redes neurais. Dissertações de Mestrado (Doutorado em Ciência da Computação) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2001*.
125. Cyrano Sciences, Inc. Disponível em: < <http://cyranosciences.com/> > Acesso em **2011**.
126. Electronic Nose – Nasa Science. *Electronic Nose NASA researchers are developing an exquisitely sensitive artificial nose for space exploration*. Disponível em:http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2004/06oct_enose/ ,Acesso em: 22 março de **2011**.

127. REN, FAN, PEARTON, STEPHEN, J. Semiconductor device based sensors for Gas, Chemical, and Biomedical applications. CRC Press, 2011, 324p.
128. ROBINSON, J.A.; SNOW, E.S.; PERKINS, F.K. *Improved chemical detection using single-walled carbon nanotube network capacitors*. Sensors and Actuators A: Physical, v.135, pp.309-314, **2007**.
129. ROBINSON, J.A.; SNOW, E.S.; PERKINS, F.K. *Role of Defects in Single-Walled Carbon*, Nano Letters, v.6, pp.1747-1751, **2006**.
130. FAGAN, B. S, *et al.* 1,2-Dichlorobenzene Interacting with Carbon Nanotubes. Nano Letters, v.7, pp.1285-1288, **2004**.
131. ELOSÚA, C. *et al.* *Development of an In-Fiber Nanocavity Towards Detection of Volatile Organic Gases*. Journal Sensors, v. 6, pp. 578-592, **2006**.
132. CANTALINIA, C. *Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications*. Journal of the European Ceramic Society, v.24, pp.1405-1408, **2004**.
133. BREZMES, J. *et al.* *Evaluation of an electronic nose to assess fruit ripeness*. Journal Sensors, v. 5, pp. 97-108, **2005**.
134. KISH, L. B. *et al.* *Extracting information electronic noses and tongues*. Sensors and Actuators B: Chemical, v.71, pp.55-59, **2000**.
135. GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; APARICIO, R. *Sensors: From Biosensors to the Electronic Nose*. Fasc. 1, Instituto de la Grasa. Grasas y Aceites. Sevilla: v.53, pp.96-114, **2002**.
136. BREZMES, J. *et al.* *Fruit ripeness monitoring using an Electronic Nose*. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 69, n. 3, pp. 223-229, **2000**.
137. PAVLOU, AK.; TURNER, A. P. *Sniffing out the truth: clinical diagnosis using the electronic nose*. PubMed, v.38, pp.99-112, **2000**.
138. GARDNER, J. W.; BARTLETT, P.N. *Characterization of polymer films for use chemical sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 240, pp.18-19, **1994**.
139. GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N. *Electronic noses: principles and applications*. s.l. : Oxford University Press, Abstract, 254p, **1994**.
140. SANTOS, M. S. *Construção de um nariz artificial usando Redes Neurais*. 2000. 100f. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife. **2000**.
141. GARDNER, J. W.; HINES, E. L.; WILKINSON, M. *Application of artificial neural networks to an electronic olfactory system*. Measurement Science Technology, v.1, pp.446-451, **1990**.

142. GARDNER, J. W.; SHURMER, H. V.; TAN, T. T. *Application of an electronic nose to the discrimination of coffees*. Sensors and Actuators B: Chemical, v.6, n. 1-3, pp.71-75, **1992**.
143. SZULUC, R. L. *Síntese de polímeros condutores e sua aplicação em narizes eletrônicos*. 2007. 96 f. Dissertações (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo. **2007**.
144. DRAVINIEKS, A.; TROTTER, P. J. *Polar vapour detection based on thermal modulation of contact potentials*. Journal of Scientific Instruments, v. 42, n.8, pp. 624 **1965**.
145. IKEGAMI, A; KANEYASU, M. Olfactory detection using integrated sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 45, pp. 136-139, **1985**.
146. KATAOKA, M. *et al. Evaluation of bottled nutritive drinks using a taste sensor*. International Journal of Pharmaceutics, v.279, pp.107-114, **2004**.
147. GUADARRAMA, A. *et al. Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymer sensors in conjunction with solid-phase microextraction (SPME) technique*. Sensors Actuators B: Chemical, v. 77, pp.401-408, **2001**.
148. RYAN, M. A.; ZEE, F. *Monitoring the Air Quality in a Closed Chamber Using an Electronic Nose*. Beacon eSpace at Jet Propulsion Laboratory. v.2, pp. 1-5, **1997**.
149. RYAN, M. A. *et al. Toward A Second Generation Electronic Nose at JPL: Sensing Film Optimization Studies*. Journal Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology. pp. 1-6, **2001**.
150. RYAN, M. *et al. Monitoring Space Shuttle Air Quality Using the Jet Propulsion Laboratory Electronic Nose*. Journal Sensors, v.4, **2004**.
151. RYAN, M. G.; BUCHLER, M. A. *Temperature and Humidity Dependence of a Polymer-Based Gas Sensor*. California Insitute of Technology and Microdevices Laboratory, pp. 1-8, **1999**.
152. NATALE, C. D. *et al. An electronic nose for the recognition of the vineyard of a red*, Sensors and Actuators B: Chemical, v. 33, n.1, pp. 83-88, **1996**.
153. GARDNER, J. W. *et al. Enhanced Discrimination of Complex Odours Based Upon Spatio-Temporal Signals from a Micro-Mucosa*. Sensors Research Laboratory, School of Engineering, University of Warwick, v. 1, pp. 2, **2007**.
154. LEE, J. *et al. Polyurethane/PEG – modified MWCNT composite film for the chemical vapor sensor application*. Synthetic Metals, v.160, pp.566-574, **2010**.
155. PÈRES, L.; GRUBER, J. *The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses*. Materials Science and Engineering C, v.27, pp 67-69, **2007**.

156. GRUBER, J. *et al.* *Synthesis of a novel poly (p-phenylenevinylene) derivative and its application in chemiresistive sensors for electronic noses with an unusual response to organic vapours.* *e-Polymers*, v.14, pp.1-9, **2004**.
157. BERSON, S. *et al.* *Elaboration of P3HT/CNT/PCBM Composites for Organic Photovoltaic Cells.* *Advanced Functional Materials*, v.17, pp. 3363-3370, **2007**.
158. RIUL JR, A. *et al.* *An artificial taste sensor based on conducting polymers.* *Biosensors and Bioelectronics*, v.18, p.1365-1369, **2003**.
159. PANG, H.; ZHANG, T. C. *Fabrication of Redox Potential Microelectrodes for Studies in Vegetated Soils or Biofilm Systems.* *Environmental Science Technology*, v.32, pp. 3646-3652, **1998**.
160. GARDNER, J. W.; BARTLETT, P.N. *A brief history of electronic noses.* *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.18, n.1-3, pp.221-220, **1994**.
161. KATAOKA, M. *et al.* *Evaluation of bottled nutritive drinks using a taste sensor.* *International Journal of Pharmaceutics*, v.279, pp.107-114, **2004**.
162. GUADARRAMA, A. *et al.* *Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymer sensors in conjunction with solid-phase microextraction (SPME) technique.* *Sensors Actuators B: Chemical*, v. 77, pp.401-408, **2001**.
163. GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N. *Performance definition and standardization of electronic noses.* *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.33, pp.60-67, **1996**.
164. BREZMES, J. *et al.* *Correlation between electronic nose signals and fruit quality indicators on shelf-life measurements with pink lady apples.* *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 80, n. 80, pp. 41-50, **2001**.
165. LIOBET, E. *et al.* *Non-destructive banana ripeness determination using a neural network-based electronic nose.* *Measurement Science and Technology*, v.10, pp. 538-548, **2008**.
166. GOMEZ, A. H. *et al.* *Evaluation of tomato maturity by electronic nose.* *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 54, pp.44-52, **2006**.
167. GOMEZ, A. H. *et al.* *Electronic nose technique potential monitoring mandarin maturity.* *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 113, pp.347-353, **2006**.
168. GOMEZ, A. H. *et al.* *Using electronic nose technique to monitoring mandarin maturity states during storage.* *Revista Ciências Técnicas Agropecuárias*, v. 16, n. 3 pp. 44-52, **2007**.
169. JUNIOR, B. B. do N. *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*, v. 28, n. 3, pp. 649-658, **2008**.

170. JUNIOR, B. N.; REZENDE, C. M.; SOARES, A. G. FONSECA, M. J. O. *Efeito do 1-Metilciclopropeno sobre a emissão dos ésteres voláteis de bananas ao longo do amadurecimento*. Revista Química Nova, v. 31, n. 6, pp. 1367-1370, **2008**.
171. Plantas. Disponível em: <http://www.plantsystematics.org/>. 30 setembro **2011**.
172. LORENZI, H. *et al.* FRUTAS BRASILEIRAS E EXÓTICAS CULTIVADAS (de consumo in natura) São Paulo: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, **2006**.
173. ROSSO, DIOGO; DESTRO, JOÃO - Recomendação de limpeza - Laboratório de Microbiologia e Biologia Molecular - maio de **2011**.
174. TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, A. L. Microbiologia. 8ª edição, 1ª reimpressão, Artmed, Porto Alegre, 2006, 894 p.
175. KONEMAN, E. W. *et al.* Diagnóstico microbiológico, 4ª edição, Ed Médica Panamericana. pp. 1157, **2008**.
176. SHIRAKAWA, M. *et al.* *Diferenciação de fungos dos gêneros Cladosporium, Penicillium e Aspergillus com nariz eletrônico a base de polímeros condutores*. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **2011**.

8 PUBLICAÇÕES

1. GREENSHIELDS, M. W. C. C *et al.* AC-Conductance and Capacitance Measurements for Ethanol Vapor Detection Using Carbon Nanotube-PVA Composite Based Devices. *Journal. Nanoscience Nanotechnology*, v.10, pp. 2384-2388, **2010**.

We report the preparation of inexpensive ethanol sensor devices using multiwalled carbon nanotube–polyvinyl alcohol composite films deposited onto interdigitated electrodes patterned on phenolite substrates. We investigate the frequency dependent response of the device conductance and capacitance showing that higher sensitivity is obtained at higher frequency if the conductance is used as sensing parameter. In the case of capacitance measurements, higher sensitivity is obtained at low frequency. Ethanol detection at a concentration of 300 ppm in air is demonstrated. More than 80% of the sensor conductance and capacitance variation response occurs in less than 20 s.

Keywords: Electrical Properties, Polymers, Sensors, Carbon Nanotubes.

2. GREENSHIELDS, M. W. C. C *et al.* *Composites of Polyvinyl Alcohol and Carbon (Coils, Undoped and Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes) as Ethanol, Methanol and Toluene Vapor Sensors.* *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, v.11, pp. XXXX-XXXX, **2011**.

We report the preparation of inexpensive ethanol sensor devices using multiwalled carbon nanotube–polyvinyl alcohol composite films deposited onto interdigitated electrodes patterned on phenolite substrates. We investigate the frequency dependent response of the device conductance and capacitance showing that higher sensitivity is obtained at higher frequency if the conductance is used as sensing parameter. In the case of capacitance measurements, higher sensitivity is obtained at low frequency. Ethanol detection at a concentration of 300 ppm in air is demonstrated. More than 80% of the sensor conductance and capacitance variation response occurs in less than 20 s.

Keywords: Electrical Properties, Polymers, Sensors, Carbon Nanotubes.