

Desenvolvimento de nariz eletrônico de baixo custo para a análise de alimentos

Development of a labmade electronic nose for food analysis

Jonata Massao Ueda

jonataueda@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Gustavo Yasuo Figueiredo

Makimori

gustavomakimori@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Evandro Bona

ebona@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

RESUMO

O nariz eletrônico é composto, basicamente, por um grupo de sensores para a captação dos compostos voláteis e um sistema de reconhecimento de padrões. A utilização do nariz eletrônico é relevante pois tem como objetivo complementar análises em alimentos, de uma forma rápida e não-destrutiva e por não estar suscetível a imperícia humana, há uma melhora no padrão de respostas e controle sobre as análises. O objetivo foi avaliar a capacidade de um protótipo de nariz eletrônico desenvolvido a partir de uma placa de desenvolvimento Arduino Mega 2560, células Peltier para o controle da temperatura e seis sensores MOS (do inglês, *metal oxide semiconductor*) em realizar aquisição de dados e discriminar compostos voláteis. A partir de um planejamento de mistura do tipo simplex centroide, etanol, propanona e acetonitrila foram utilizados para a avaliação da área abaixo da curva do sinal de cada sensor como variável de resposta. Foram ajustados os coeficientes de interação primário, secundário e ternário significativos do modelo cúbico especial para cada sensor, tal como a superfície de resposta e PCA (Análise de Componentes Principais) para a visualização do comportamento dos experimentos frente aos sensores. A partir das áreas duas PCs foram suficientes para explicar 97,61% da variância total dos dados, na qual verificou-se um comportamento singular da acetonitrila pura e uma resposta de sinal diferenciada do sensor MQ137. Todos os sensores apresentaram rápida resposta aos três compostos e suas respectivas misturas. Portanto, a validação do protótipo com compostos puros sugere a viabilidade de aplicação em matrizes alimentares.

PALAVRAS-CHAVE: Nariz eletrônico. Labmade. PCA.

ABSTRACT

An electronic nose consists, basically, by an array of sensors to capture the volatile compounds and a pattern recognition system. The use of an electronic nose is relevant as it complement food analysis in a non-destructive way and it is not susceptible to some human errors, being an improvement on the quality control. The objective was to evaluate the capability of a labmade electronic nose developed with an Arduino Mega 2560 board, Peltier cells for temperature control and six MOS sensors to perform data acquisition and discriminate volatile compounds. From a simplex-centroid design, ethanol, propanone and acetonitrile were used to evaluate the area below the curve of the signal of each sensor. Were adjusted a special cubic model for each sensor and the application of a response surface methodology and PCA for a visualization of the behavior of the experiments. From the areas of each sensor, two PCs were enough to explain 97,61% of the total variance, verifying a singular behavior of pure acetonitrile and a differentiated signal response of MQ137 sensor. All the sensors showed a quick response to the three compounds and their mixtures. Therefore, the validation of the labmade enose with pure compounds suggests the viability of application in food matrix.

KEYWORDS: Electronic nose. Labmade. PCA.

Recebido: 31 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A formação do odor em alimentos consiste em sua maioria na combinação complexa com centenas ou milhares de VOCs (compostos orgânicos voláteis) (MÉNDEZ; LUZ, 2016). Fundamentado no sistema biológico, um nariz eletrônico tenta simular a função de captar esses compostos voláteis e é formado por dois componentes principais: um conjunto de sensores químicos e um sistema de reconhecimento de padrões, sendo que os VOCs liberados de uma determinada substância produzem um padrão de resposta característico denominado de *fingerprint* (BERNA, 2010).

O uso do nariz artificial na área de alimentos traz uma perspectiva complementar aos instrumentos analíticos visto que esses equipamentos necessitam de um longo tempo de preparo de amostra e análise, alto custo e elevado consumo de solventes. Em relação à análise sensorial, há a dificuldade de erros humanos como fadiga e sensibilidade variável, sendo que o nariz eletrônico pode auxiliar na obtenção de um padrão de respostas e um melhor controle de qualidade (PAUL; LIMA, 2010).

Os sensores MOS baseiam-se em reações de oxirredução entre o metal semiconductor e o gás alvo aumentando ou diminuindo a condutividade elétrica no filme. As principais vantagens desses sensores são a rápida resposta e tempo de recuperação, tal como o baixo custo para a fabricação do sensor frente a outros tipos (ARSHAK et al., 2004). Durante o funcionamento do equipamento, é desenvolvido um equilíbrio dinâmico na qual os compostos voláteis são constantemente adsorvidos e desorvidos na superfície do sensor (SCHALLER; BOSSET; ESCHER, 1998). Um dos problemas na pesquisa sobre sensores está relacionado ao deslocamento do sinal (*drift*), diminuindo consideravelmente a performance do instrumento eletrônico (VERGARA et al., 2012).

O delineamento experimental simplex-centroide consiste em um conjunto de experimentos que estuda o comportamento da proporção dos componentes em uma mistura (REIS; ANDRADE, 1996). Com a utilização do modelo cúbico especial, é possível observar o comportamento dos três componentes isoladamente, suas misturas binárias e o efeito sinérgico ternário (ALBUQUERQUE et al., 2007).

A PCA é um método multivariado que visa estudar os dados obtidos no experimento projetado em dimensões reduzidas, oferecendo uma melhor visualização dos dados e, portanto, permitindo uma análise das relações e diferenças entre os dados que talvez não fosse possível obter sem essa projeção (CASTRO FERREIRA, 2015).

Assim, o desenvolvimento de um nariz eletrônico a partir de componentes de baixo custo pode ser viável pois pode obter uma estabilidade em relação à variação de temperatura e como consequência a diminuição do *drift*.

MÉTODOS

PROTÓTIPO

O protótipo conta com uma placa de desenvolvimento Arduino Mega 2560 para a aquisição de dados, pastilhas Peltier para o aquecimento e controle da temperatura e seis sensores MOS (MQ2, MQ7, MQ9, MQ136, MQ137, MQ138),

sendo os sensores dispostos na Tabela 1. Foi desenvolvida também uma câmara de injeção de voláteis em aço inox para não haver exposição dos sensores ao ambiente (MAKIMORI, 2018).

PLANEJAMENTO DE MISTURA SIMPLEX CENTROIDE

Foi utilizado um planejamento experimental do tipo simplex-centroide com pontos internos em duplicata (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). O modelo cúbico especial utilizado está representado na Eq. 1.

$$y = \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 + \beta_{12}X_1X_2 + \beta_{13}X_1X_3 + \beta_{23}X_2X_3 + \beta_{123}X_1X_2X_3 \quad (1)$$

em que y é a área abaixo da curva de cada sensor, β são os coeficientes de interação entre as substâncias e x_1 , x_2 e x_3 as proporções entre os compostos.

Soluções estoque de etanol, propanona e acetonitrila (p.a.) foram preparados com concentração de 0,01 mol/L, sendo a massa total de 3 g por experimento, variando de acordo com suas proporções (Tabela 1). Cada experimento foi comportado em *vials* de 40 mL vedado em tampa com septo de silicone. Os *vials* foram levados em estufa a 50 °C durante 30 min para a formação do *headspace* estático e resfriados em temperatura ambiente. Para a aquisição dos dados, a temperatura foi controlada em 30 °C com uma vazão de injeção de 5,8 L/min e tempos de purga inicial, amostragem e purga final de 60 s, 60 s e 120 s respectivamente.

Tabela 1 - Proporção de cada composto para o experimento correspondente

Experimento	Etanol	Propanona	Acetonitrila
E	1,00	0,00	0,00
P	0,00	1,00	0,00
A	0,00	0,00	1,00
EP	0,50	0,50	0,00
EA	0,50	0,00	0,50
PA	0,00	0,50	0,50
EPA	0,33	0,33	0,33
E+PA	0,67	0,16	0,16
EP+A	0,16	0,67	0,16
EPA+	0,16	0,16	0,67

Legenda: E = etanol, P = propanona, A = acetonitrila

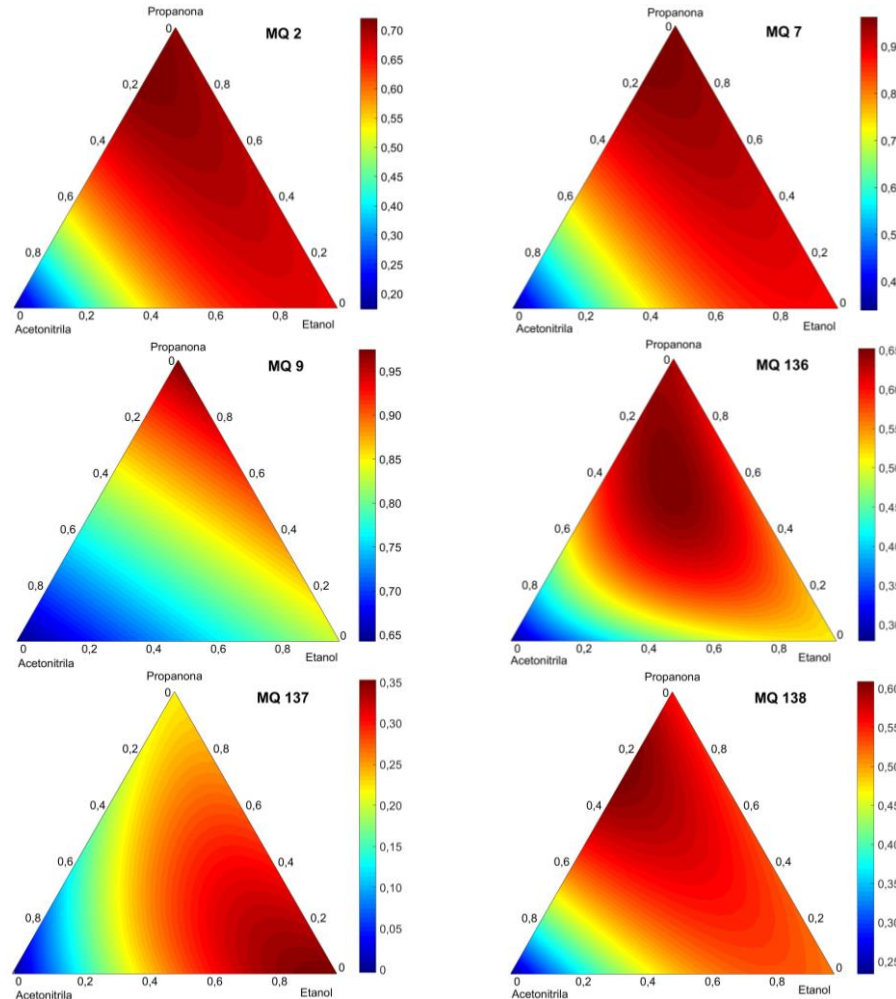
Fonte: Autoria própria (2018).

RESULTADOS

Todos os modelos de regressão são estatisticamente significativos ($p < 0,01$), porém apresentam falta de ajuste significativa também. Todos os modelos apresentaram, exceto o sensor MQ9, altos valores de R_{aj}^2 e baixos valores de erro padrão relativo. Todos sensores, exceto o MQ137 (compostos aminados),

apresentaram um maior efeito principal para a propanona, seguido por etanol e acetonitrila, confirmado pela superfície de resposta, representado na Figura 1.

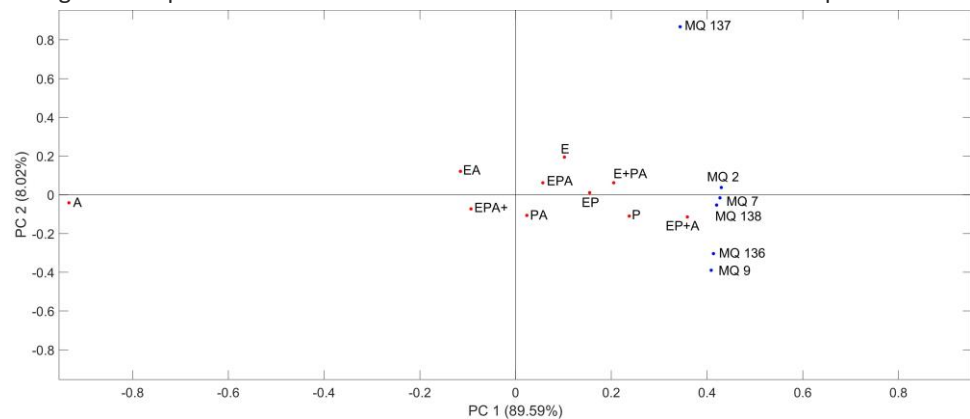
Figura 1 – Diagrama ternário para a área abaixo da curva de cada sensor



Fonte: Autoria própria (2018).

NaPCA das áreas abaixo da curva de cada experimento foram necessárias 2 PCs para comportar 97,61% da variância total dos dados, conforme a Figura 2.

Figura 2 - Biplot da PCA das médias das áreas abaixo da curva de cada experimento



Legenda: Pontos em vermelho representam os *scores* e pontos em azul os *loadings*.

Fonte: Autoria própria (2018).



DISCUSSÃO

Em todos os modelos a interação binária etanol-propanona não foi significativa ($p > 0,05$), indicando a não interação entre os grupos hidroxila e carbonila do etanol e da propanona, respectivamente. Com exceção do sensor MQ137, a interação sinérgica propanona-acetonitrila foi maior que a interação sinérgica etanol-acetonitrila e a combinação desses dois compostos (propanona e acetonitrila) gerou um efeito maior que as substâncias puras para os sensores MQ2, MQ137 e MQ138.

Apenas para os sensores MQ136 e MQ137 foram observadas interações ternárias sinérgicas e estatisticamente significativas ($p < 0,05$), indicando maior sinal para a interação ternária para os respectivos sensores.

A dispersão dos *scores* (experimentos) em relação ao *loadings* (pesos dos sensores) demonstra o comportamento diferenciado do experimento com acetonitrila (A). É também possível visualizar a criação da PC2 apenas para representar o distanciamento do sensor MQ137 dos demais. Pela PCA observa-se a alta relação entre a amostra ternária com maior proporção de propanona (EP+A) e todos os sensores, com exceção do MQ137.

Sugere-se que o comportamento diferenciado da solução de acetonitrila com a sua incapacidade de sequestrar o oxigênio adsorvido nos sensores pode estar relacionado com a tripla ligação do grupo nitrila mais estável. Porém, quando junto a outros grupos orgânicos como carbonila e hidroxila (da propanona e do etanol, respectivamente), há a potencialização do sequestro de oxigênio adsorvido, aumentando o sinal nos sensores. O que aponta o grupo nitrila com doador de par de elétrons quando combinado com outros solventes orgânicos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do planejamento de mistura simplex centroide, foi possível fazer a validação do protótipo, desenvolvido com componentes de baixo custo como pastilhas Peltier, placa de desenvolvimento Arduino, sensores MOS e entre outros.

Todos os sensores MOS utilizados no protótipo demonstraram rápida resposta frente às soluções de etanol, propanona e acetonitrila, tais como suas misturas. Dos três compostos puros, a acetonitrila apresentou um comportamento diferenciado em relação aos outros dois, porém, quando houve a mistura das substâncias com acetonitrila, gerou-se uma interação sinérgica positiva para os sensores, indicando o aumento da efetividade do sequestro de oxigênio adsorvido dos sensores.

Portanto, conclui-se que a utilização desse protótipo de nariz eletrônico pode ser viável para análise de discriminação de alimentos, desde que seja verificado previamente a sensibilidade dos sensores frente aos compostos estudados.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, F. R. et al. Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais. *Cerâmica*, v. 1, p. 300–308, 2007.



ARSHAK, K. et al. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. **Sensor Review**, v. 24, n. 2, p. 181–198, 2004.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BERNA, A. Metal Oxide Sensors for Electronic Noses and Their Application to Food Analysis. **Sensors**, v. 10, n. 12, p. 3882–3910, 2010.

CASTRO FERREIRA, M. M. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**. 1. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2015.

MAKIMORI, G. Y. F. **Desenvolvimento de nariz eletrônico de baixo custo: comparativo entre a discriminação instrumental e perfil descritivo quantitativo na análise de cafés torrados comerciais**. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Paraná. 171p. 2018.

MÉNDEZ, R.; LUZ, M. **Electronic Noses and Tongues in Food Science**. 1. ed. London, 2016.

PAUL, J.; LIMA, H. **Um nariz eletrônico baseado em polímeros condutivos**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

REIS, C.; ANDRADE, J. D. Planejamento experimental para misturas usando cromatografia em papel. **Quim. Nova**, p. 313-319, 1996.

SCHALLER, E.; BOSSET, J. O.; ESCHER, F. Electronic Noses and Their Application to Food. **LWT - Food Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 305–316, 1998.

VERGARA, A. et al. Chemical gas sensor drift compensation using classifier ensembles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 166–167, p. 320–329, 2012.

AGRADECIMENTOS

Pelo apoio financeiro e concessão de bolsas ao CNPq, CAPES e UTFPR.