



DESENVOLVIMENTO DE UM PROTÓTIPO DE NARIZ ELETRÔNICO DE BAIXO CUSTO PARA ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA DE ALIMENTOS

Palavras-Chave: pitaya, análise de componentes principais, tecnologias analíticas de processo

Autores:

Rafael Valsani Leme Passos, Universidade Estadual de Campinas

Marcus Vinicius da Silva Ferreira, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Douglas Fernandes Barbin (orientador), Universidade Estadual de Campinas

INTRODUÇÃO:

Um detector de compostos orgânicos voláteis, “nariz eletrônico”, de acordo com Peris e Escuder-Gilbert (2009), é um aparelho capaz de imitar o sentido olfativo humano. Geralmente, é um aparelho constituído por um arranjo de sensores implementados de modo a distinguir aromas e odores em amostras. Além disso, segundo Korel e Balaban (2009), há um crescente interesse em novos métodos de análise que sejam rápidos, baratos, com pouco ou nenhum preparo da amostra.

Diferente dos métodos tradicionais de análise, o nariz eletrônico não é capaz de fornecer informações a respeito da natureza do analito, mas apenas prover um padrão de identidade. Portanto, devido a possibilidade de grande quantidade de dados, esta tecnologia depende de técnicas de análise estatística multivariada, de forma a reduzir dados redundantes e relacionar os resultados com informações relevantes sobre a amostra analisada. Devido à linearidade da relação entre os dados e características físicas e químicas de produtos biológicos, métodos como a Análise de Componentes Principais (PCA) é comumente empregada para identificação de variabilidade nos dados de predição como um método de classificação. Além disso, o método preditivo por quadrados parciais (PLS) é utilizado para obtenção de modelos de calibração e predição de atributos quantificados experimentalmente através de métodos experimentais tradicionais (Barbin *et al.*, 2015; Alexandrakis *et al.*, 2012; Barbin *et al.*, 2012). Além destes, a análise linear discriminante (LDA) também é utilizada como técnica em alguns estudos de nariz eletrônico. Métodos não-lineares, como redes neurais artificiais (ANN), entre outros tem sido investigado na predição de atributos ou classificação de amostras de acordo com suas qualidades físicas (Kavdir e Guyer, 2004).

Assim, este projeto propõe o desenvolvimento e construção de um nariz eletrônico de baixo custo, utilizando componentes eletrônicos disponíveis no mercado nacional, tomando como base o protótipo de Macías *et al* (2013), para aplicação na diferenciação de amostras de alimentos, com aplicações de caracterização de produtos quanto aos compostos voláteis. Destaca-se a relevância científica do projeto na construção de um protótipo que possa ser utilizado em análises de matrizes alimentícias de interesse para a agroindústria, e o estudo do tratamento dos dados proveniente dos sensores utilizando análise multivariada, desta forma, avaliando a melhor técnica de tratamento de dados para aplicações com alimento.

METODOLOGIA:

1. Protótipo do sistema de aquisição de dados e controle do nariz eletrônico.

1.1. Montagem do equipamento

Para o sistema de aquisição de dados e controle do nariz eletrônico foi desenvolvido um protótipo baseado na plataforma de prototipagem open-source Arduino (Arduino, Itália). Foi utilizado um Arduino Nano V3. Para garantir uma boa precisão na aquisição de dados dos sensores de gás foi escolhido um conversor analógico digital dedicado (DAC) ADS1115 (Texas Instruments, Estados Unidos da América) do tipo Delta-Sigma com resolução de 16 bits, referência de tensão interna e 4 canais de leitura. Foram instalados dois DACs ADS1115 totalizando oito canais de leitura analógica de tensão para os sensores de gás.

Foram escolhidos, oito sensores (Zhengzhou Winsen Electronics Technology, China) de detecção de gases baseados na tecnologia semicondutor de oxido metálico (MOS). Estes sensores são facilmente encontrados no mercado nacional e possuem excelente custo. Cada um dos oito sensores tem por característica ser sensível a um determinado composto ou conjunto de compostos. Além destes sensores, foi utilizado um sensor de temperatura e umidade conjugado modelo HT21D (Measurement Specialties, Estados Unidos da América).

- Sensor de gás MQ-2: Fumaça e propano.
- Sensor de gás MQ-3: Álcoois.
- Sensor de gás MQ-4: Metano e gás natural.
- Sensor de gás MQ-5: GLP e gás natural.
- Sensor de gás MQ-6: Propano.
- Sensor de gás MQ-8: Gases inflamáveis.
- Sensor de gás MQ-9: Monóxido de carbono e metano.
- Sensor de gás MQ-135: Amônia, tolueno e hidrogênio.

Para o teste das amostras alimentícias foi utilizada uma câmara de amostragem feita partir de uma cuba gastronômica de inox 1/9 x 100mm, os sensores foram acomodados sobre uma placa de circuito impresso e esta placa fixada sobre a parte interna da tampa da cuba. O protótipo completo do nariz eletrônico com a cuba de inox e a unidade de controle e aquisição de dados pode ser vista na figura 1.

Figura 1: Protótipo do nariz eletrônico A) câmara da amostra , B) Tampa hermética com os sensores, C) Sistema de controle e aquisição de dados.



Fonte: Autor

O firmware do protótipo (código fonte) foi desenvolvido de modo que os dados adquiridos pelos sensores de gás, temperatura e umidade são enviados ao computador por meio de uma interface de comunicação serial (USB). Em relação aos dados, estes foram registrados automaticamente em uma planilha

eletrônica do Excel em intervalos de 2,5 segundos. Nesta mesma planilha foi possível acompanhar em tempo real o perfil do gráfico tensão x tempo para cada um dos sensores.

1.2 Método para obtenção de dados

A metodologia de obtenção de dados para amostras alimentícias com o nariz eletrônico é simples, primeiro deve-se ligar nariz eletrônico para que os sensores atinjam a sua temperatura ideal de funcionamento, que ocorre quando a temperatura e a leitura de tensão dos sensores se estabilizam, esse processo pode levar até 15 minutos.

Para realizar a análise, a amostra de interesse foi posicionada dentro da câmara e então os dados obtidos pelos sensores foram registrados pelo computador por um período de 5 minutos. Após a análise de uma amostra a câmara foi aberta a fim de garantir que compostos voláteis pudessem sair da câmara e então realizar a leitura de uma próxima amostra. Além disso uma leitura com o ar inicial foi feita entre uma classe e outra e a razão $\frac{Sinal_{amostra}}{Sinal_{ar}}$ foi utilizada para corrigir possíveis contaminantes entre uma análise e outra.

O processamento dos dados obtidos nas análises foi feito a partir da análise estatística multivariada com o auxílio dos softwares MATLAB R2018a em conjunto com os plugins PLS-Tool box versão 8.9.1 para análise de componentes principais (PCA) e MINITAB versão 14.12.0 para a análise discriminativa linear (LDA).

1.3 Teste com diferentes amostras

Foram feitas análises para vida de prateleira da fruta Pitaya, classificação de óleos essenciais por marca e tipo, além da classificação de duas marcas de manteiga de garrafa. Neste resumo apenas os resultados para vida de prateleira da Pitaya foram apresentados.

1.3.1 Análise da vida de prateleira de Pitaya

Para a análise de vida de prateleira das Pitayas foram adquiridas 99 frutas de uma distribuidora em Itapetininga-SP. As frutas foram avaliadas durante 25 dias, em dois grupos em função da temperatura de armazenamento (15°C e 25°C). As análises foram feitas no dia zero (0), sétimo dia (7), décimo quarto dia (14), vigésimo primeiro dia (21) e vigésimo quinto dia (25). As frutas foram cortadas ao meio e cada parte foi analisada individualmente como replicata. Devido a avançada senescência das frutas do grupo de 25°C nos dias 21 e 25, não foi possível avaliá-las.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

2.1 Resultados da análise da vida de prateleira da fruta Pitaya

A figura 2 mostram os resultados de PC1 vs PC2 e PC1 vs PC3 para as amostras de Pitaya. PC1 vs PC3 foi o que melhor separou as amostras nos respectivos dias de armazenamento, explicando 92.32 % da variância total. Nas pontuações negativas estão as amostras do dia 0, 7(15°C), 7(25°C) respectivamente. Já as amostras dos dias 14(15°C) e 14(25°C) apresentaram-se na região de transição para pontuações positivas, onde também se encontram as amostras dos dias 21(15°C) e 25(15°C). A análise de LDA foi implementada para classificar as pitayas nos dias de armazenamento (0 a 25), utilizando combinações lineares a fim maximizar a separação das classes e assim discriminar as mesmas. A habilidade de discriminação das amostras pode ser vista na matriz de confusão (Tabela 1) onde a proporção de classificação correta foi de 78%, ou seja, quase 80% das amostras foram classificadas de maneira correta nas suas respectivas classes (dias de armazenamento).

Figura 2 Gráficos de scores da Pitaya para vida de prateleira nos dias 0,7(15°C e 25°C),14(15°C e 25°C),21(15°C) e 25(15°C) A) PC1 vs PC2 B) PC1 vs PC3.

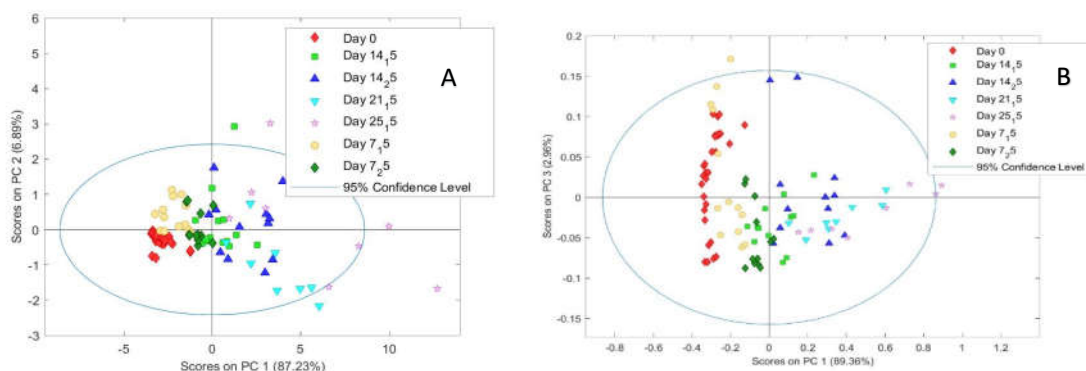


Tabela 1: Matriz de confusão para vida de prateleira da fruta Pitaya nos dias 0,7(15°C e 25°C),14(15°C e 25°C), 21(15°C) e 25(15°C).

MATRIZ DE CONFUSÃO							
AMOSTRA	Day 0	Day 7 - 15°C	Day 7 - 25°C	Day 14 - 15°C	Day 14 - 25°C	Day 21 - 15°C	Day 25 - 15°C
DAY 0	28	2	0	0	0	0	0
DAY 7 - 15°C	2	6	0	0	1	0	0
DAY 7 - 25°C	0	5	10	0	0	0	1
DAY 14 - 15°C	2	0	1	11	3	0	0
DAY 14 - 25°C	0	0	1	3	6	0	0
DAY 21 - 15°C	0	0	0	0	2	8	1
DAY 25 - 15°C	0	0	0	0	0	0	8
AMOSTRAS	30	13	12	14	12	8	10
ACERTOS	28	6	10	11	6	8	8
PROPORÇÃO DE ACERTO	0.93	0.46	0.83	0.79	0.50	1.00	0.80
TOTAL DE AMOSTRAS	99						
ACERTOS	77						
PROPORÇÃO DE ACERTOS	0.778						

CONCLUSÕES:

O protótipo de nariz eletrônico de baixo custo mostrou-se viável do ponto de vista técnico-operacional. A escolha dos sensores MOS ajudou na redução de custos sem perder o perfil analítico para classificação dos alimentos propostos. As pitayas analisadas foram bem classificadas através da análise de LDA com proporção de 78% de acerto, o que indica um bom poder discriminante em relação aos dias de armazenamento do fruto. Alguns problemas foram resolvidos ao longo dos testes, como, por exemplo, o vazamento na câmara da amostra e o mal contato nos cabos dos sensores. Contudo, outros pontos importantes precisam ainda ser investigados, dentre eles, a melhor forma de coleta da fase gasosa por headspace estático ou dinâmico (convecção forçada) para melhor captação dos voláteis pelos sensores. No

geral, o projeto apresentou um grande potencial em oferecer um equipamento prático e de baixo custo para classificação de amostras alimentícias.

BIBLIOGRAFIA

Alexandrakis, D.; Downey, G.; Scannell, A. G. M. Rapid Non-destructive Detection of Spoilage of Intact Chicken Breast Muscle Using Near-infrared and Fourier Transform Mid-infrared Spectroscopy and Multivariate Statistics. *Food Bioprocess Technology* (2012) 5:338–347, 2012.

Barbin, D. F., Elmasry, G., Sun, D.-W., Allen, P. Predicting quality and sensory attributes of pork using near-infrared hyperspectral imaging. *Analytica Chimica Acta (Print)*. , v.719, p.30 - 42, 2012.

Barbin, D. F., Kaminishikawahara, C. M., Soares, A. L., Mizubuti, I. Y., Grespan, M., Shimokomaki, M., Hirooka, E. Y. Prediction of chicken quality attributes by near infrared spectroscopy. *Food Chemistry*. , v.168, p.554 - 560, 2015.

KOREL, Figen; BALABAN, Murat Ö. Electronic nose technology in food analysis. In: OTLES, Semih (Ed.) **Handbook of food analysis instruments**. New York: CRC Press, 2009. Disponível em: https://www.academia.edu/35072802/Semih_Otles_Handbook_of_food_analysis_instruments_CRC_Press_2009. Acesso em: 23 ago. 2021.

MACÍAS, Miguel Macías et al. A compact and low-cost electronic nose for aroma detection. *Sensors*, v. 13, n. 5, p. 5528-5541, 2013. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3690013/>. Acesso em: 23 ago. 2021.

PERIS, Miguel; ESCUDER-GILABERT, Laura. A 21st century technique for food control: Electronic noses. *Analytica chimica acta*, v. 638, n. 1, p. 1-15, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.02.009>. Acesso em: 23 ago. 2021.